

NAPHTHOL DERIVATIVES AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

Publication number: JP3228516B2

Publication date: 2001-11-12

Inventor:

Applicant:

Classification:

- international: C07C65/11; C07C65/24; C07C69/94; C07C235/66;
C07C275/54; C07C311/46; C07D209/88; C07D235/26;
C07C65/00; C07C69/00; C07C235/00; C07C275/00;
C07C311/00; C07D209/00; C07D235/00; (IPC1-7):
C07C65/11; C07C69/76; C07C69/94; C07C231/02;
C07C235/66; C07C275/54; C07C311/46; C07D209/82;
C07D235/26

- European: C07C65/11; C07C65/24; C07C69/94; C07C235/66;
C07C275/54; C07C311/46; C07D209/88; C07D235/26

Application number: JP19960530874T 19960410

Priority number(s): JP19950086784 19950412; WO1996JP00979 19960410

Also published as:



EP0765858 (A1)
WO9632366 (A1)
US6252104 (B1)
EP0765858 (A4)
EP0765858 (B1)
PT765858T (E)

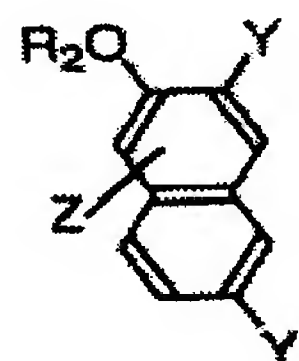
less <<

Report a data error here

Abstract not available for JP3228516B2

Abstract of corresponding document: EP0765858

A naphthol derivative represented by the general formula (I) wherein Y and Y' indicate -(CONH)n-X or -COR; X is a phenyl group, a naphthyl group, an anthraquinonyl group, a benzimidazolonyl group or a carbazolyl group; R is a hydroxyl group, an alkoxy group having 1 to 6 carbon atoms, a halogen atom, a benzyloxy group, a phenyloxy group or a phenacyloxy group; R₂ is a hydrogen atom, an alkaline metal, an alkyl group having 1 to 6 carbon atoms, an acyl group having 1 to 6 carbon atoms or a phenylalkyl group; Z is a group selected from the group consisting of a hydrogen atom, a halogen atom, a nitro group, a nitroso group and an amino group (Z may be substituted on any ring of the naphthalene ring); and n is an integer of 1 or 2; provided that R₂ and Z do not simultaneously indicate a hydrogen atom when both R simultaneously indicate a hydroxyl group, and a process for producing the same. This naphthol derivative can be used as raw materials for synthesis, such as dyes, pigments, photosensitive materials and the like. <CHEM>



(I)

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3228516号
(P3228516)

(45) 発行日 平成13年11月12日 (2001. 11. 12)

(24) 登録日 平成13年 9 月 7 日 (2001. 9. 7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I
C 0 7 C 65/11		C 0 7 C 65/11
69/76		69/76
69/94		69/94
231/02		231/02
235/66		235/66

請求項の数 4 (全 32 頁) 最終頁に続く

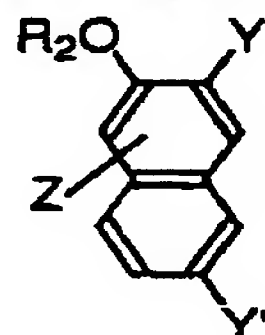
(21) 出願番号	特願平8-530874	(73) 特許権者	999999999 株式会社上野製薬応用研究所 大阪府大阪市中央区高麗橋 2 丁目 4 番 8 号
(86) (22) 出願日	平成 8 年 4 月 10 日 (1996. 4. 10)	(72) 発明者	上野 隆三 兵庫県西宮市南郷町 10-27
(86) 国際出願番号	P C T / J P 9 6 / 0 0 9 7 9	(72) 発明者	伊藤 茂 兵庫県西宮市今津真砂町 1-14-104
(87) 国際公開番号	W O 9 6 / 3 2 3 6 6	(72) 発明者	南 憲次 大阪府泉南市男里 3-136-2
(87) 国際公開日	平成 8 年 10 月 17 日 (1996. 10. 17)	(72) 発明者	北山 雅也 兵庫県宝塚市山本東 3-76
審査請求日	平成 11 年 3 月 16 日 (1999. 3. 16)	(74) 代理人	999999999 弁理士 青山 葆 (外 2 名)
(31) 優先権主張番号	特願平7-86784	審査官	爾見 武志
(32) 優先日	平成 7 年 4 月 12 日 (1995. 4. 12)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ナフトール誘導体およびその製法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (I)



【式中、Yは-(CONH)。-Xまたは-COR;
Y'は-(CONH)。-X'または-COR';
XおよびX'は同じであっても異なってもよいフェ
ニル基、ナフチル基、アントラキノニル基、ベンズイミ
ダゾロニル基またはカルバゾリル基であり、いずれも置
換基を有してもよい;

10

2

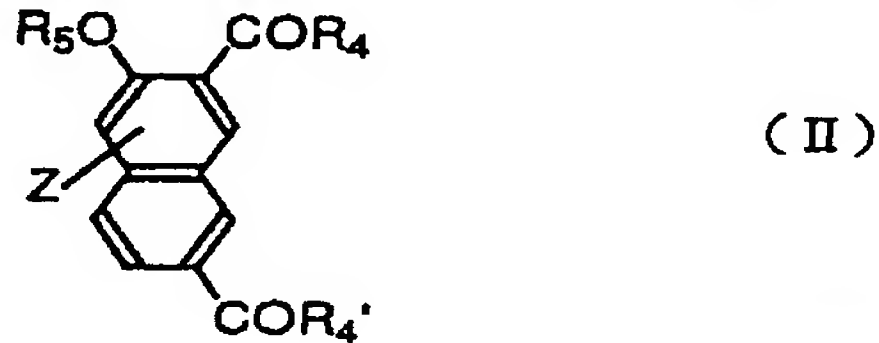
RおよびR'は、同じであっても異なってもよい水
酸基、炭素原子数が1~6の分岐を有してもよいアルコ
キシ基、ハロゲン原子、ベンジルオキシ基、フェニルオ
キシ基またはフェナシルオキシ基;
R₂は水素原子、アルカリ金属、炭素原子数が1~6の分
岐を有してもよいアルキル基、炭素原子数が1~6のア
シル基またはフェニルアルキレン基;
Zは水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、ニトロソ基ま
たはアミノ基からなる群から選ばれる1種または2種以
上の基 (Zはナフタレン環のどちらの環に置換してい
てもよい);
nは1または2の整数を示す、
ただし、RとR'が同時に水酸基の場合は、R₂とZは共
に水素原子ではない]
で表されるナフトール誘導体。

【請求項2】YおよびY'の一方が $-(\text{CONH})_n-X$ であり、他方が $-(\text{CONH})_n-X$ またはCOR〔式中、X、nおよびRは前記と同意義〕である請求項1記載のナフトール誘導体。

【請求項3】YおよびY'がそれぞれCORおよびCOR'〔式中、RおよびR'は前記と同意義；ただし、RとR'が同時に水酸基のときは、R₂とZは共に水素原子ではない〕

で表される請求項1記載のナフトール誘導体。

【請求項4】一般式(II)



〔式中、R₄およびR₄'は、いずれか一方が水酸基またはハロゲン原子で、他方が水酸基、ハロゲン原子または炭素原子数が1～6の分岐を有してもよいアルコキシ基、ベンジルオキシ基、フェニルオキシ基またはフェナシルオキシ基；

R₅は水素原子または水酸基の保護基；

Zは前記と同じ意味を有する〕

で表されるナフトール誘導体、と

一般式(III)



〔式中、R₃は単結合または $-\text{CONH}-$ を示す。ただし、Xは前記と同意義〕で表されるアニリン化合物とを縮合反応することを特徴とする請求項2記載のナフトール誘導体の製法。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は染料、顔料、感光材料等の合成用原料等として用いることのできる新規なナフトール誘導体およびその製法に関する。

背景技術

ナフトール誘導体は共役ポリエン系を形成し、電子帯に吸収を有する縮合芳香族化合物の中でも最も安価であり、合成用原料としても利用し易いもので、種々の特徴ある化合物、特に染料、顔料、感光材料等の原料として用いられてきた。

このようなナフトール誘導体として2-ヒドロキシナフタレンの3位または6位置換基を導入した2-ヒドロキシ-3-フェニルアミノカルボニルナフタレンおよび2-ヒドロキシ-6-フェニルアミノカルボニルナフタレン、更にこれらのフェニル基にアルキル基、アルコキシ基がついたものが知られている。

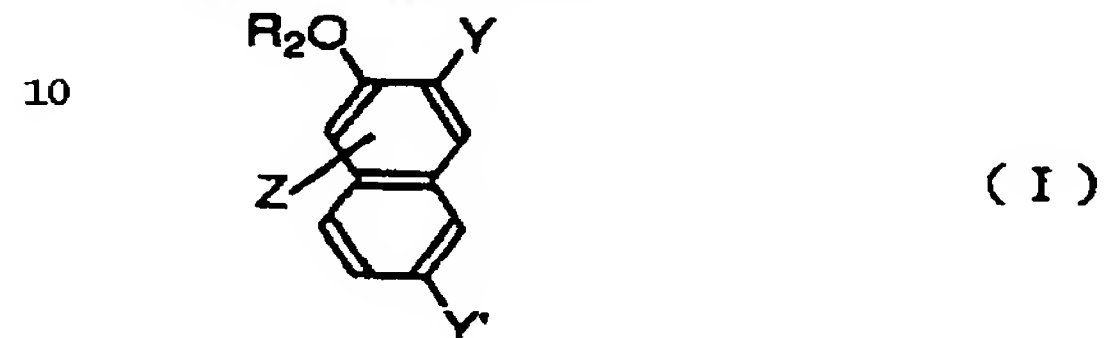
しかし、2-ヒドロキシナフタレンの3および6位にともに置換基を有するナフタレン誘導体としては2-ヒ

ドロキシ-3,6-ジヒドロキシカルボニルナフタレンが知られているにすぎない。

本発明の目的は合成用原料として有用な新規3,6-ジ置換-2-ヒドロキシナフタレン、特に2-ヒドロキシ-3,6-ジヒドロキシカルボニルナフタレンの誘導体およびその合成方法を提供することにある。

発明の開示

本発明は一般式(I)



〔式中、Yは $-(\text{CONH})_n-X$ または $-\text{COR}$ ；

Y'は $-(\text{CONH})_n-X'$ または $-\text{COR}'$ ；

XおよびX'は同じであっても異なってもよいフェニル基、ナフチル基、アントラキノニル基、ベンズイミダゾロニル基またはカルバゾリル基であり、いずれも置換基を有してもよい；

RおよびR'は、同じであっても異なってもよい水酸基、炭素原子数が1～6の分岐を有してもよいアルコキシ基、ハロゲン原子、ベンジルオキシ基、フェニルオキシ基またはフェナシルオキシ基；

R₂は水素原子、アルカリ金属、炭素原子数が1～6の分岐を有してもよいアルキル基、炭素原子数が1～6のアシル基またはフェニルアルキレン基；

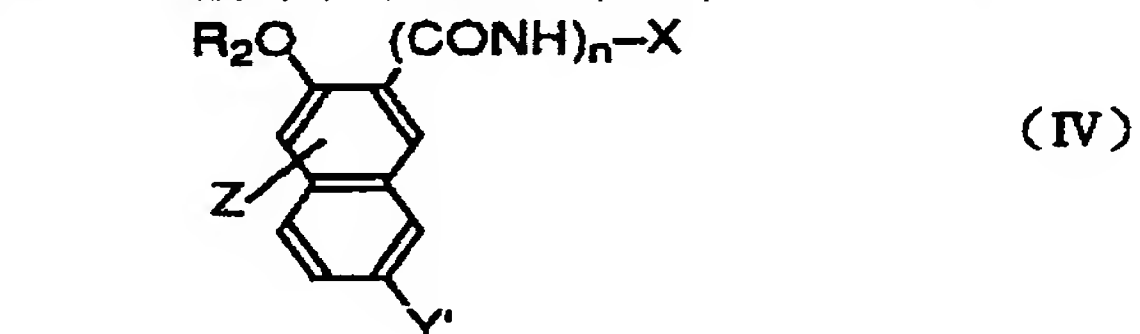
Zは水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、ニトロソ基またはアミノ基からなる群から選ばれる1種または2種以上の基（Zはナフタレン環のどちらの環に置換してもよい）；

nは1または2の整数を示す、

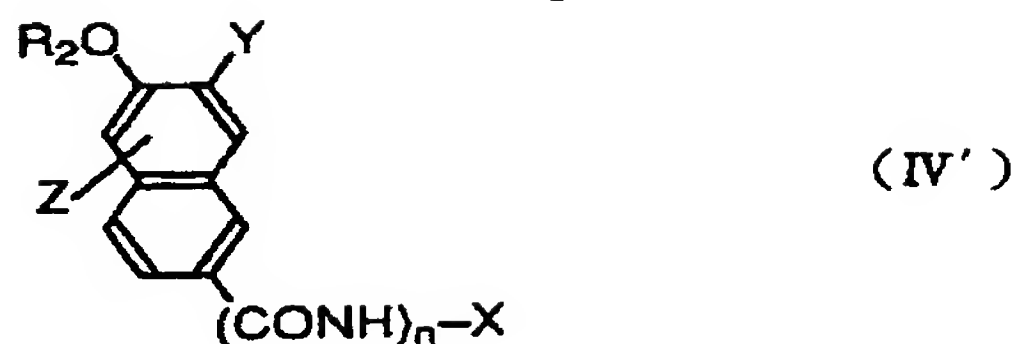
ただし、RとR'が同時に水酸基のときは、R₂とZは共に水素原子ではない〕

で表されるナフトール誘導体およびその製法に関する。

特に、本発明は、(I)に於いてYおよびY'の一方が $-(\text{CONH})_n-X$ であり、他方が $-(\text{CONH})_n-X$ またはCOR〔式中、X、nおよびRは前記と同意義〕である一般式(IV)または(IV')

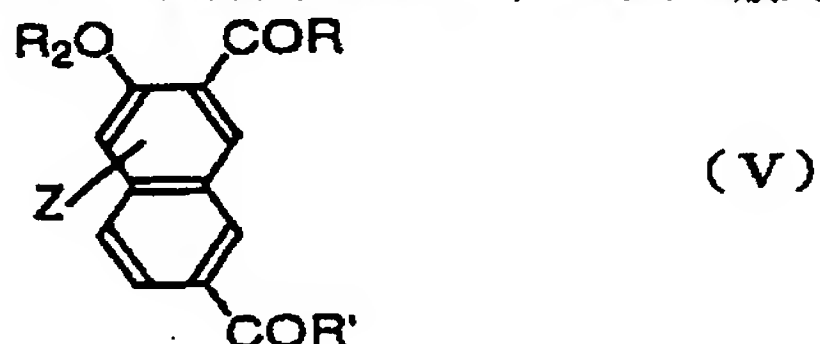


または



で表されるナフトール誘導体に関する。

更に、特に本発明は、(I)に於いてYおよびY'がそれぞれCORおよびCOR'〔式中、RおよびR'は、前記
10 と同意義；ただし、RとR'が同時に水酸基のときは、R₂とZは共に水素原子ではない〕である一般式(V)



で表されるナフトール誘導体に関する。

本発明のナフトール誘導体(I)は新規なナフトール誘導体化合物である。

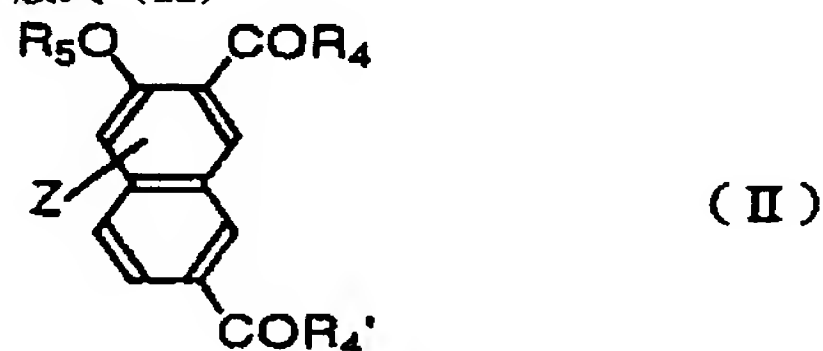
本発明のナフトール誘導体(IV)および(IV')は新規化合物であり、2-ヒドロキシナフタレンの3位および/または6位にアミノカルボニル基または-CONHCONH-基を介していずれも置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基、アントラキノニル基、ベンズイミダゾロニル基またはカルバゾリル基を付加した化合物である。アミノカルボニル基または-CONHCONH-基を介して付加するこれらの残基は3位と6位で同じものであっても異なってもよい。また連結基であるアミノカルボニル基または-CONHCONH-基も3位と6位で同じものであっても異なってもよい。また本発明のナフトール誘導体は3位または6位の一方がヒドロキシカルボニル基、炭素原子数が1~6の分岐を有していてもよいアルコキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基、フェニルオキシカルボニル基またはフェナシルオキシカルボニル基であってもよい。また2位の水酸基の水素原子はアルカリ金属原子、炭素原子数1~6の分岐を有していてもよいアルキル基、炭素原子数が1~6のアシル基またはフェニル置換アルキレン基で置換されていてもよい。またナフタレン環にはハロゲン原子、ニトロ基、ニトロソ基またはアミノ基の群から選ばれる1種または2種以上が導入されていてもよい。

Xがフェニル、ナフチル、アントラキノニル、ベンズイミダゾロニルまたはカルバゾリル基の置換体である場合、置換基は、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基、フェノキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アミノ基、ベンゾイルアミノ基、ジアルキルアミノスルホニル基ま

たはシアノ基であり、アルキル基は炭素原子数が1~6である分岐を有していてもよい飽和または不飽和のアルキル基であり、好ましくはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、t-ブチルであり、アルコキシ基は炭素原子数が1~6である分岐を有していてもよい飽和または不飽和のアルコキシ基であり、好ましくはメトキシ基またはエトキシ基である。ハロゲン原子はフッ素、塩素、臭素、ヨウ素である。また置換基の数は1~5であり、置換基の種類は同一でも、異なってもよい。

本発明のナフトール誘導体(V)もまた新規化合物であり、2-ヒドロキシナフタレンの3位および6位にカルボニル基を介して水酸基、ハロゲン原子、炭素原子数が1~6の分岐を有していてもよいアルコキシ基、ベンジルオキシ基、フェニルオキシ基またはフェナシルオキシ基を付加した化合物である。3位および6位の置換基は同じであっても異なってもよい。また2位の水酸基の水素原子はアルカリ金属原子、炭素原子数1~6の分岐を有していてもよいアルキル基、炭素原子数が1~6のアシル基またはフェニル置換アルキレン基で置換されていてもよい。またナフタレン環にはハロゲン原子、ニトロ基、ニトロソ基またはアミノ基の群から選ばれる1種または2種以上が導入されていてもよい。

本発明の上記ナフトール誘導体(IV)または(IV')は、一般式(II)



〔式中、R₄およびR₄'は、いずれか一方が水酸基またはハロゲン原子で、他方が水酸基、ハロゲン原子または炭素原子数が1~6の分岐を有していてもよいアルコキシ基、ベンジルオキシ基、フェニルオキシ基またはフェナシルオキシ基；

R₅は水素原子または水酸基の保護基；

Zは前記と同意義〕

で表されるナフトール誘導体と一般式(III)

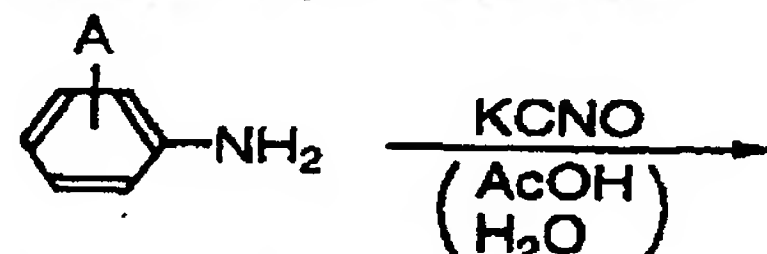


〔式中、R₃は単結合または-CONH-を示す。ただし、Xは前記と同意義〕で表されるアニリン化合物とを縮合反応することにより製造することができる。

式(II)の化合物におけるR₅は水素原子、アルカリ金属原子または水酸基の保護基を示し、水酸基の保護基とは他の置換位置に置換基を導入する反応中、水酸基を保護するために一時的に水酸基に結合し、所望の反応が終了後、例えばアルカリや酸加水分解等により水酸基を容

易に回復することができる基を意味し、例えば炭素原子数が1～6の分岐を有していてもよいアルキル基、ベンジル基、アセチル基、アセトニル基、テトラヒドロピラニル基、トリメチルシリル基等である。

式(III)の化合物におけるR₃が-CNH-であるフェ *



〔式中、Aは水素または適宜の置換基〕

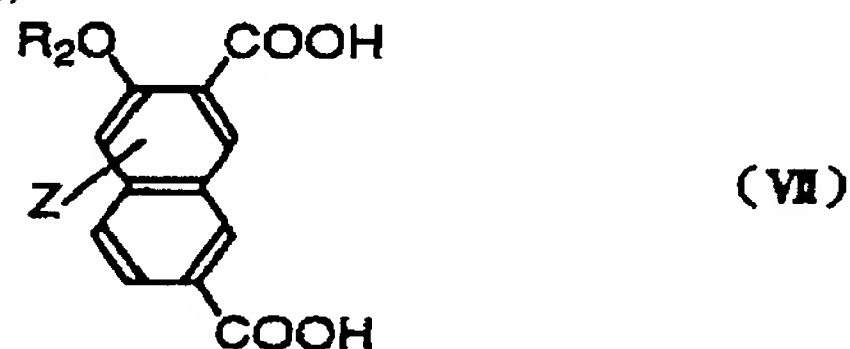
に示すように、例えばアニリン化合物を酢酸水溶液に溶解し、15℃でシアン酸カリ水溶液を30分間かけて滴下し、滴下終了後30℃まで昇温し、30分間反応後、析出してくる結晶を濾過し、水洗して得ることができる。

化合物(II)と(III)との反応は、例えばキシレン溶媒中に2-ヒドロキシ-3,6-ジヒドロキシルカルボニルナフタレンおよびアニリン化合物を仕込み、90～100℃でPCl₅を滴下して行うことができる。その後140℃に昇温して3時間反応し、反応後、加水、中和し、反応により生成してくる結晶を濾過し、濾紙上の結晶を有機溶媒(例えば、キシレン)で洗浄して化合物(IV)または(V)が得られる。

R₂に水素原子以外の置換基を導入するには、例えば、2-ヒドロキシ-3,6-ジヒドロキシルカルボニルナフタレンの該当する3,6-誘導体を、3位および6位が保護された状態で、導入しようとする残基のハロゲン化物例えばベンジルクロライド、ヨウ化エチル等を適当な塩基性物質、例えば炭酸カリウムの存在下で反応させればよい。

また例えば1位にハロゲンを導入するには、1位未置換の該当する化合物の溶液に、ハロゲン分子、例えば臭素をクロロホルム等に溶かして添加すればよい。ニトロソ基を導入するには、該当する1位未置換化合物の溶液に亜硝酸ナトリウムの水溶液を反応させればよい。

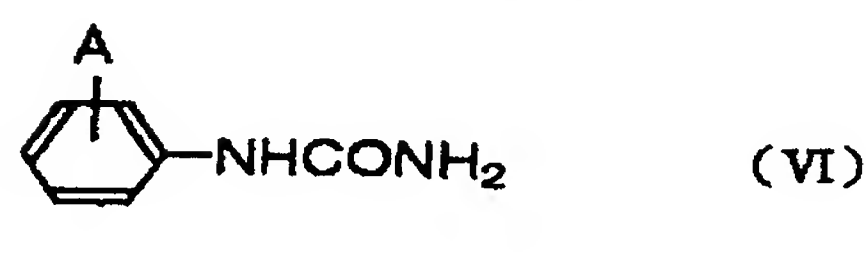
本発明のナフトール誘導体(V)は、例えば一般式(VII)



で表される公知の2-ヒドロキシ-3,6-ジヒドロキシルカルボニルナフタレンまたはその1位および/または2位置置換体を出発物質としてこれを塩基の存在で有機ハロゲン化物と反応させることにより、または一般式(VI I)を塩素化した酸クロル体である一般式(VIII)

*ニルウレア誘導体は、該当するアニリン化合物にシアン酸を作用させるシアネート法によりウレイド基を形成して得ることができる。

より詳しく説明すると、反応式(VI)



の化合物を例えば炭素原子数が1～6の低級アルコールなどのアルコール類と反応させることにより調製することができる。

図面の簡単な説明

図1は実施例1で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル。

図2は実施例2で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル。

図3は実施例3で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル。

図4は実施例4で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル。

図5は実施例5で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル。

図6は実施例6で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル。

図7は実施例7で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル。

図8は実施例8で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル。

図9は実施例9で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル。

図10は実施例10で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル。

図11は実施例11で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル。

図12は実施例12で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル。

図13は実施例13で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル。

図14は実施例14で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル。

図15は実施例15で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル。

トル。

図16は実施例16で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル。

図17は実施例17で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル。

図18は実施例18で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル。

図19は実施例19で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル。

図20は実施例20で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル。

図21は実施例21で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル。

図22は実施例22で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル。

図23は実施例23で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル。

図24は実施例24で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル。

図25は実施例25で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル。

図26は実施例26で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル。

図27は実施例27で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル。

図28は実施例28で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル。

図29は実施例29で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル。

図30は実施例30で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル。

図31は実施例31で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル。

図32は実施例32で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル。

図33は実施例33で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル。

図34は実施例34で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル。

図35は実施例35で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル。

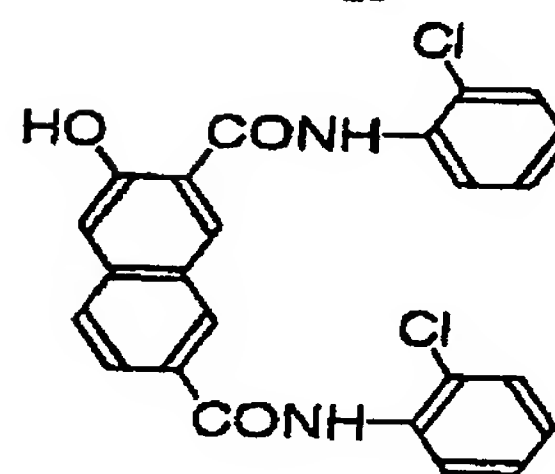
図36は実施例36で得られた化合物の赤外線吸収スペクトル。

発明の態様

以下に実施例により、より具体的に本発明を説明する。

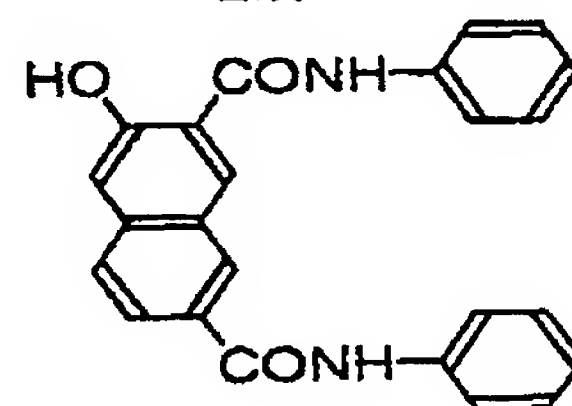
実施例 1: 2-ヒドロキシ-3,6-ジ-2-クロロフェニルアミノカルボニルナフタレンの合成

10



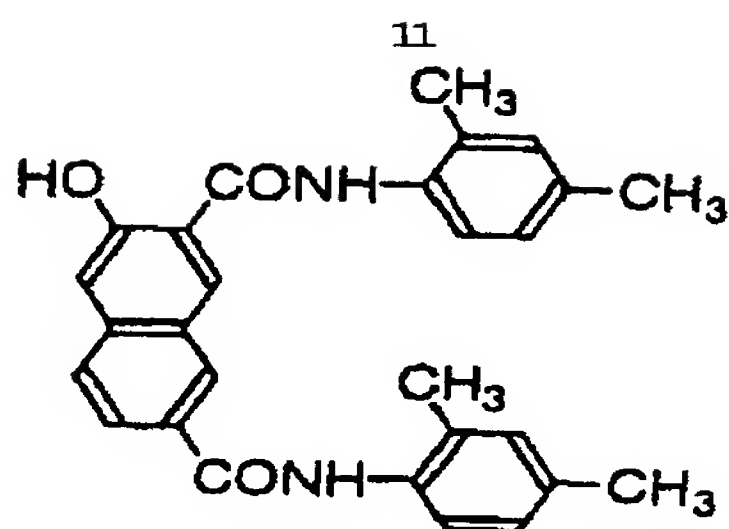
2-ヒドロキシ-3,6-ジヒドロキシカルボニルナフタレン11.6gおよびo-クロロアニリン14.0gをキシレン232.2gに分散し、90℃まで昇温する。90～110℃で三塩化リン6.0gを滴下し、その後140℃で3時間反応する。反応後、水116.1gを加え、80～90℃にて炭酸ナトリウムで中和する。その後、室温で濾過し、キシレン116.1gおよび水116.1gで順次洗浄する。得られた結晶をアセトン80gを用いてリフラックス洗浄および濾過を行う。この操作を3回繰り返した後乾燥して、灰白色粉末結晶である2-ヒドロキシ-3,6-ジ-2-クロロフェニルアミノカルボニルナフタレン14.0g（融点267～269℃）を得た。

この赤外線吸収スペクトル（KBR法）を図1に示す。
実施例 2: 2-ヒドロキシ-3,6-ジフェニルアミノカルボニルナフタレンの合成



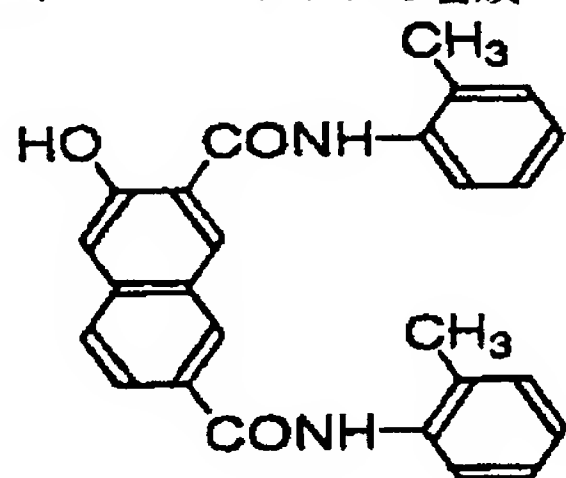
2-ヒドロキシ-3,6-ジヒドロキシカルボニルナフタレン4.64gおよびアニリン4.10gをキシレン92.8gに分散し、90℃まで昇温する。90～100℃で三塩化リン2.4gを滴下し、その後140℃で3時間反応する。反応後、水92.8gを加え、90℃にて炭酸ナトリウムで中和する。その後、室温で濾過し、キシレン46.4gおよび水46.4gで順次洗浄する。得られた結晶をアセトン80gを用いてリフラックス洗浄および濾過を行う。この操作を3回繰り返した後乾燥して、白色粉末結晶である2-ヒドロキシ-3,6-ジフェニルアミノカルボニルナフタレン3.5g（融点314～317℃）を得た。

この赤外線吸収スペクトル（KBR法）を図2に示す。
実施例 3: 2-ヒドロキシ-3,6-ビス（2,4-ジメチルフェニルアミノカルボニル）ナフタレンの合成



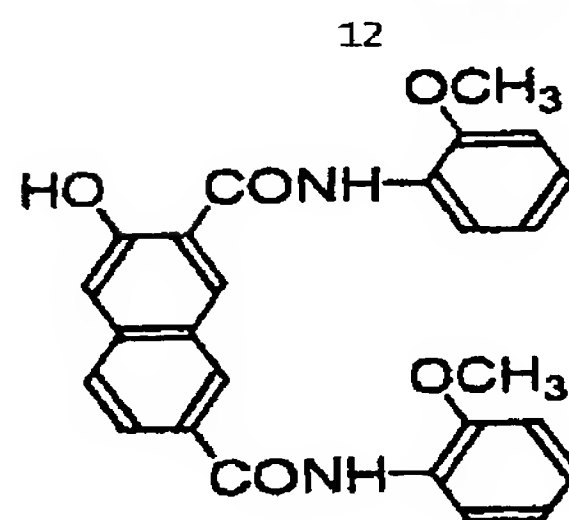
2-ヒドロキシ-3,6-ジヒドロキシカルボニルナフタレン11.6gおよびm-キシリジン13.3gをキシレン232.2gに分散し、90°Cまで昇温する。90~100°Cで三塩化リン6.0gを滴下し、その後140°Cで3時間反応する。反応後、水116.1gを加え、80~90°Cにて炭酸ナトリウムで中和する。その後、室温で濾過し、キシレン116.1gおよび水116.1gで順次洗浄する。得られた結晶をアセトン80gを用いてリフラックス洗浄および濾過を行う。この操作を3回繰り返した後乾燥して、白色粉末結晶である2-ヒドロキシ-3,6-ビス(2,4-ジメチルフェニルアミノカルボニル)ナフタレン12.0g(融点284.5~286°C)を得た。

この赤外線吸収スペクトル(KBr法)を図3に示す。
実施例 4: 2-ヒドロキシ-3,6-ジ-2-メチルフェニルアミノカルボニルナフタレンの合成



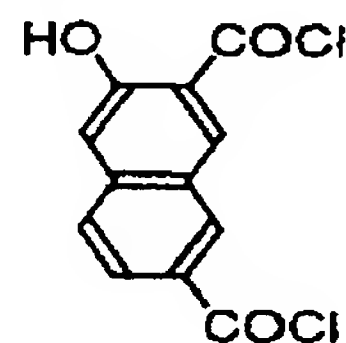
2-ヒドロキシ-3,6-ジヒドロキシカルボニルナフタレン11.6gおよびo-トリレンジン12.0gをキシレン232.2gに分散し、90°Cまで昇温する。90~110°Cで三塩化リン6.0gを滴下し、その後140°Cで3時間反応する。反応後、水116.1gを加え、80~90°Cにて炭酸ナトリウムで中和する。その後、室温で濾過し、キシレン116.1gおよび水116.1gで順次洗浄する。得られた結晶をアセトン80gを用いてリフラックス洗浄および濾過を行う。この操作を3回繰り返した後乾燥して、白色粉末結晶である2-ヒドロキシ-3,6-ジ-2-メチルフェニルアミノカルボニルナフタレン7.8g(融点264.5~268°C)を得た。

この赤外線吸収スペクトル(KBr法)を図4に示す。
実施例 5: 2-ヒドロキシ-3,6-ジ-2-メトキシフェニルアミノカルボニルナフタレンの合成



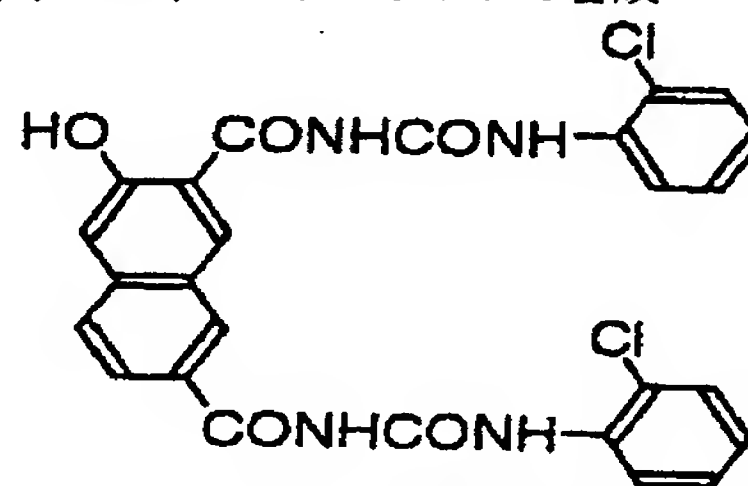
- 10 2-ヒドロキシ-3,6-ジカルボニルナフタレン11.6gおよびo-アニシジン13.5gをキシレン232.2gに分散し、90°Cまで昇温する。90~110°Cで三塩化リン6.0gを滴下し、その後140°Cで3時間反応する。反応後、水116.1gを加え、80~90°Cにて炭酸ナトリウムで中和する。その後、室温で濾過し、キシレン116.1gおよび水116.1gで順次洗浄する。得られた結晶をアセトン80gを用いてリフラックス洗浄および濾過を行う。この操作を3回繰り返した後乾燥して、白色粉末結晶である2-ヒドロキシ-3,6-ジ-2-メトキシフェニルアミノカルボニルナフタレン5.8g(融点206~210°C)を得た。

この赤外線吸収スペクトル(KBr法)を図5に示す。
実施例 6: 2-ヒドロキシ-3,6-ジクロルカルボニルナフタレンの合成

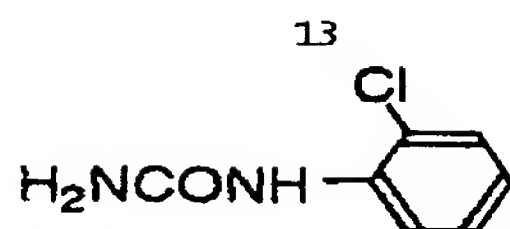


- 30 キシレン410g中に2-ヒドロキシ-3,6-ジヒドロキシカルボニルナフタレン24.0gとジメチルホルムアミド0.08gを加えた後、20°Cにて塩化チオニル66.2gを60分で滴下する。その後70°Cに昇温し、21時間反応する。次いで、キシレンおよび過剰の塩化チオニルを減圧留去して酸クロル体28.6gを得た。

この赤外吸収スペクトル(KBr法)を図6に示す。
実施例 7: 2-ヒドロキシ-3,6-ジ-2-クロロフェニルウレイドカルボニルナフタレンの合成



(1) o-クロロフェニル尿素の合成



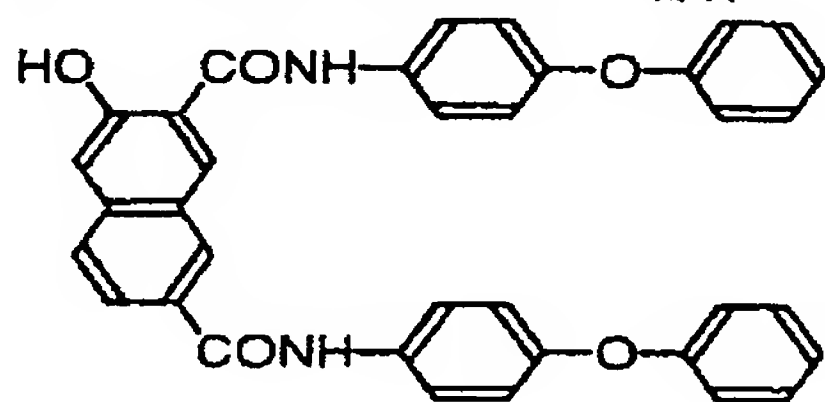
水400gおよび酢酸200g中にo-クロロアニリン50gを加え、15°Cに冷却する。次にシアン酸カリ63.6gと水300gの溶液を15°C以下40分で滴下する。その後30°Cまで昇温し、濾過、冷水洗浄して白色結晶を得る。この結晶をエタノール350gおよび水100gの溶液で再結晶を行い、白色針状結晶であるo-クロロフェニル尿素47.1gを得た。

(2) 2-ヒドロキシ-3,6-ジ-2-クロロフェニルウレイドカルボニルナフタレンの合成

実施例6の方法にしたがって調製した酸クロル体、すなわち2-ヒドロキシ-3,6-ジクロロカルボニルナフタレン5.9gを上記で得たo-クロロフェニル尿素7.5gとトルエン150gの懸濁液に20°Cで徐々に添加する。次いでピリジン3.5gを加えた後、90°Cに昇温して16時間反応する。その後、15°Cまで冷却し、濾過する。得られた生成物をアセトン100gで5時間リフラックス洗浄を行った後、濾過、乾燥して淡黄色粉末結晶である2-ヒドロキシ-3,6-ジ-2-クロロフェニルウレイドカルボニルナフタレン8.8g(融点213.2~222.4°C)を得た。

この赤外線吸収スペクトル(KBr法)を第7図に示す。

実施例 8: 2-ヒドロキシ-3,6-ジ-4-フェノキシフェニルアミノカルボニルナフタレンの合成



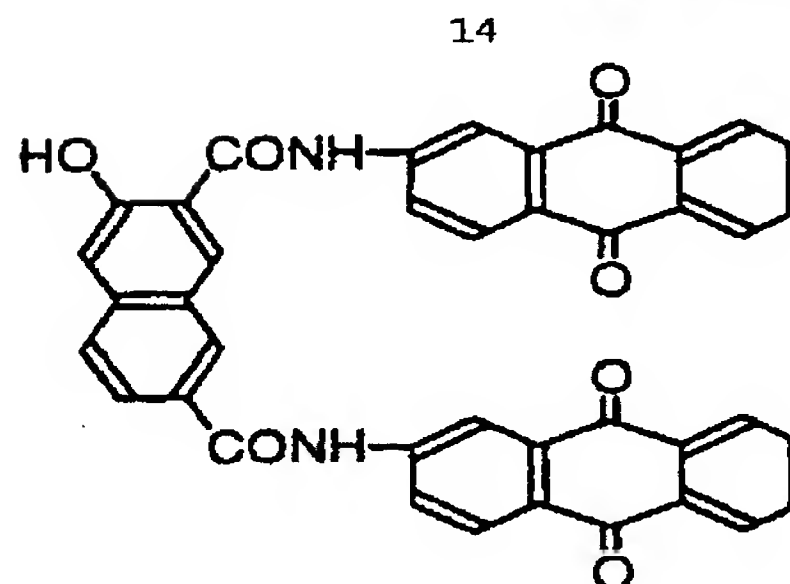
4-アミノジフェニルエーテル11.2g、N-メチル-2-ピロリドン75.5g、トルエン30.2gの溶液に実施例6で得られた酸クロル体5.5gを徐々に添加した後、90°Cに昇温し25時間反応する。その後25°Cまで冷却し、濾過後トルエンを減圧留去する。次いでメタノール158.1gを添加し結晶を析出させ、濾過する。得られた生成物をメタノール200.0gで1時間リフラックス洗浄を行った後濾過、乾燥してパールベージュ色粉末結晶である2-ヒドロキシ-3,6-ジ-4-フェノキシフェニルアミノカルボニルナフタレン9.2gを得た(DSC分析値: 314.8°C)。

この赤外吸収スペクトル(KBr法)を図8に示す。

実施例 9: 2-ヒドロキシ-3,6-ジアントラキノン-2-イル-アミノカルボニルナフタレンの合成

(7)

特許3228516



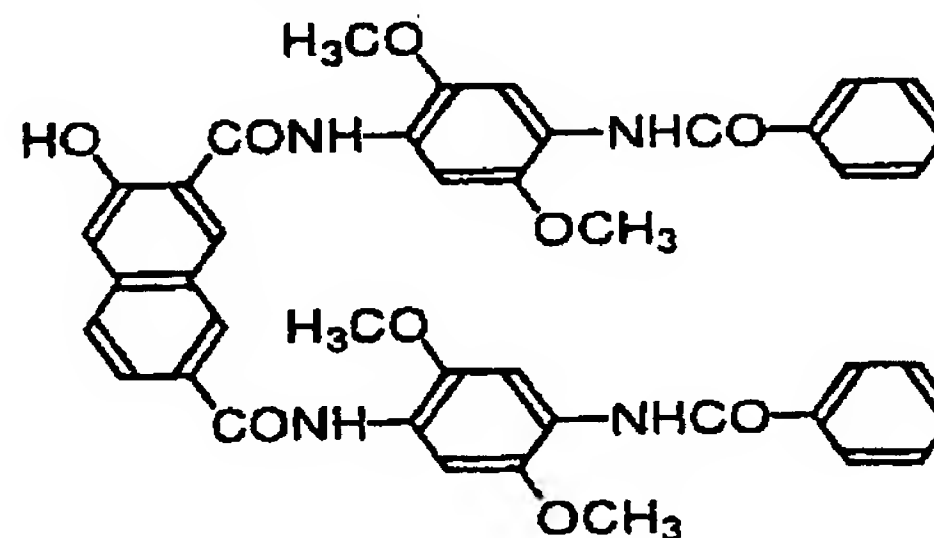
10

2-アミノアントラキノン14.5g、N-メチル-2-ピロリドン145.6g、トルエン40.0gを60°Cに加熱し溶解し、実施例6で得られた酸クロル体5.5gを徐々に添加し、実施例8に従ってアミド化反応を行う。その後25°Cまで冷却し、濾過後トルエンを減圧留去する。次いで、メタノール244.3gで晶析する。得られた生成物をアセトン320.2gで1時間リフラックス洗浄、濾過、乾燥し、オリーブ色粉末結晶である2-ヒドロキシ-3,6-ジアントラキノン-2-イル-アミノカルボニルナフタレン11.0gを得た(DSC分析値367.2°C)。

20

この赤外吸収スペクトル(KBr法)を図9に示す。

実施例 10: 2-ヒドロキシ-3,6-ビス(2,5-ジメトキシ-4-ベンゾイルアミノフェニル-アミノカルボニル)ナフタレンの合成



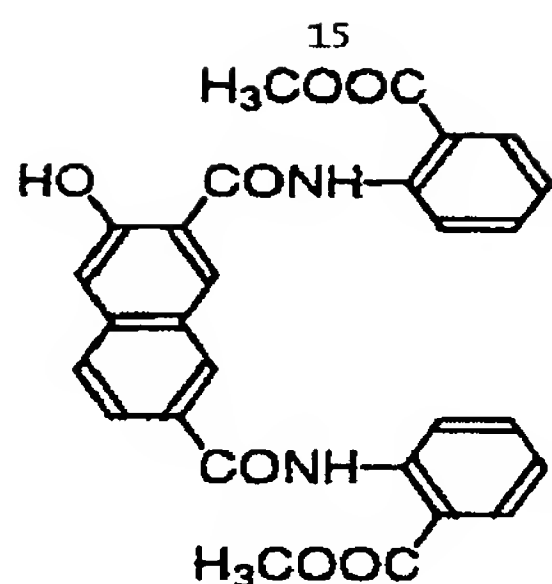
30

2,5-ジメトキシ-4-ベンゾイルアミノアニリン16.6g、N-メチル-2-ピロリドン111.2g、トルエン30.1gを室温で溶解し、実施例6で得られた酸クロル体5.5gを徐々に添加し、実施例8に従ってアミド化反応を行う。その後25°Cまで冷却し、濾過後トルエンを減圧留去する。次いで、メタノール377.2gで晶析する。得られた生成物をメタノール250.0gで1時間リフラックス洗浄、濾過、乾燥し、ダライエロー色粉末結晶である2-ヒドロキシ-3,6-ビス(2,5-ジメトキシ-4-ベンゾイルアミノフェニル-アミノカルボニル)ナフタレン12.4gを得た(DSC分析値: 327.4°C)。

40

この赤外吸収スペクトル(KBr法)を図10に示す。

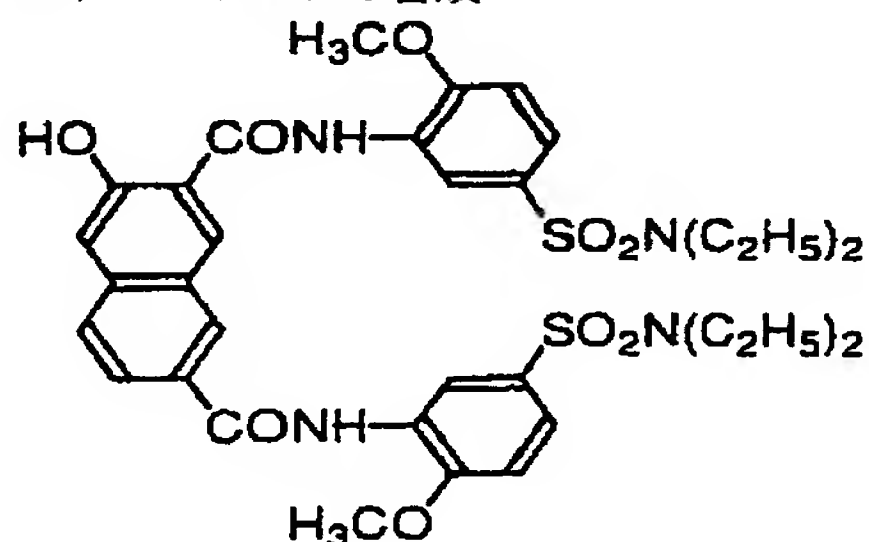
実施例 11: 2-ヒドロキシ-3,6-ジ-2-メトキシカルボニルフェニル-アミノカルボニルナフタレンの合成



2-アミノ安息香酸メチル9.3g、N-メチル-2-ピロリドン169.8g、トルエン136.0gを室温で溶解し、実施例6で得られた酸クロル体5.5gを徐々に添加し、90°Cで22時間アミド化反応を行う。その後25°Cまで冷却し、濾過後トルエンを減圧留去する。次いで、メタノール226.7gで晶析させる。得られた生成物をメタノール199.4gで1時間リフラックス洗浄、濾過、乾燥し、ライトイエロー色粉末結晶である2-ヒドロキシ-3,6-ジ-2-メトキシカルボニルフェニル-アミノカルボニルナフタレン8.0gを得た(DSC分析値:239.6°C)。

この赤外吸収スペクトル(KBr法)を図11に示す。

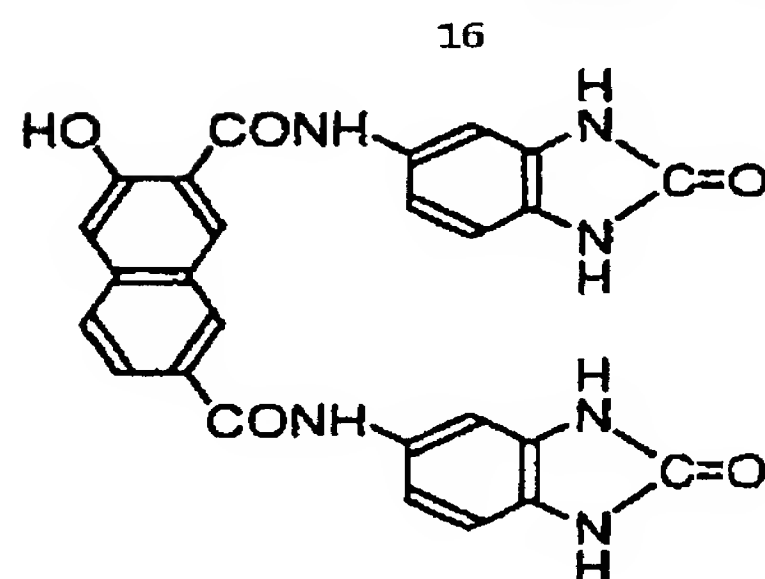
実施例 12:2-ヒドロキシ-3,6-ビス(2-メトキシ-5-ジエチルアミノスルホニルフェニル-アミノカルボニル)ナフタレンの合成



3-アミノ-4-メトキシジエチルアミノスルホニルベンゼン15.6g、N-メチル-2-ピロリドン86.1g、トルエン34.3gを室温で溶解し、実施例6で得られた酸クロル体5.4gを徐々に添加し、90°Cで24時間アミド化反応を行う。その後25°Cまで冷却し、濾過後トルエンを減圧留去する。次いで、メタノール350.1gで晶析する。得られた生成物を濾過、乾燥し、クリーム色粉末結晶である2-ヒドロキシ-3,6-ビス(2-メトキシ-5-ジエチルアミノスルホニルフェニル-アミノカルボニル)ナフタレン8.9gを得た(DSC分析値:245.0°C)。

この赤外吸収スペクトル(KBr法)を図12に示す。

実施例 13:2-ヒドロキシ-3,6-ジベンズイミダゾロン-5-イル-アミノカルボニルナフタレンの合成



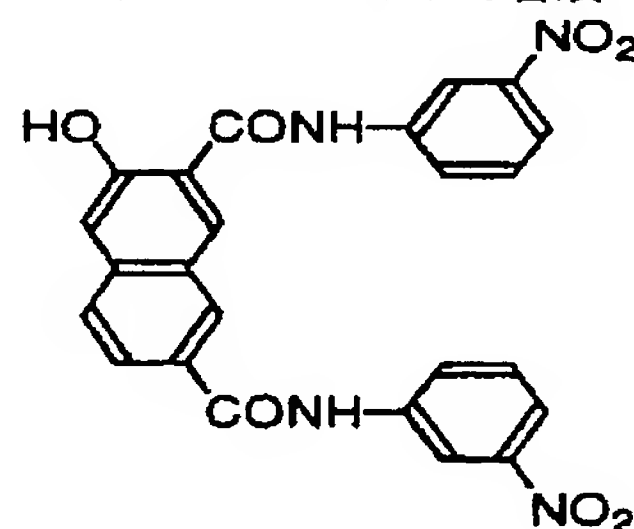
10

5-アミノベンズイミダゾロン13.5g、N-メチル-2-ピロリドン99.0g、トルエン44.8gの溶液に、実施例6で得られた酸クロル体8.1gを徐々に添加し、90°Cで29時間アミド化反応を行なう。その後、25°Cまで冷却し、濾過、メタノール洗浄する。得られた結晶を120°CでN-メチル-2-ピロリドン441.9gに溶解し、カルボラフィン2.1gを添加し、120°C1時間カーボン処理を行う。カーボン濾過後冷却し、メタノール146.4gで晶析する。得られた生成物を濾過、乾燥し、黄緑色粉末結晶である2-ヒドロキシ-3,6-ジベンズイミダゾロン-5-イル-アミノカルボニルナフタレン11.8gを得た(DSC分析値:421.4°C)。

20

この赤外吸収スペクトル(KBr法)を図13に示す。

実施例 14:2-ヒドロキシ-3,6-ジ-3-ニトロフェニルアミノカルボニルナフタレンの合成



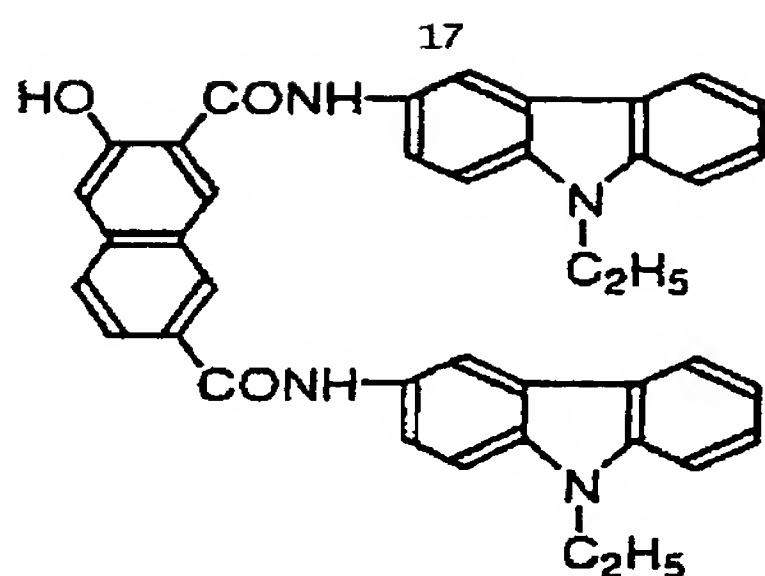
30

40

m-ニトロアニリン8.38g、N-メチル-2-ピロリドン65.5g、トルエン30.3gを室温で溶解し、実施例6で得られた酸クロル体5.5gを徐々に添加し、90°Cで24時間アミド化反応を行なう。その後、25°Cまで冷却し、濾過後トルエンを減圧留去する。次いで、メタノール197.3gで晶析し、濾過、乾燥する。得られた生成物をメタノール263.4gで1時間リフラックス洗浄、濾過、乾燥し、クリーム色粉末結晶である2-ヒドロキシ-3,6-ジ-3-ニトロフェニルアミノカルボニルナフタレン7.8gを得た(DSC分析値:342.9°C)。

この赤外吸収スペクトル(KBr法)を図14に示す。

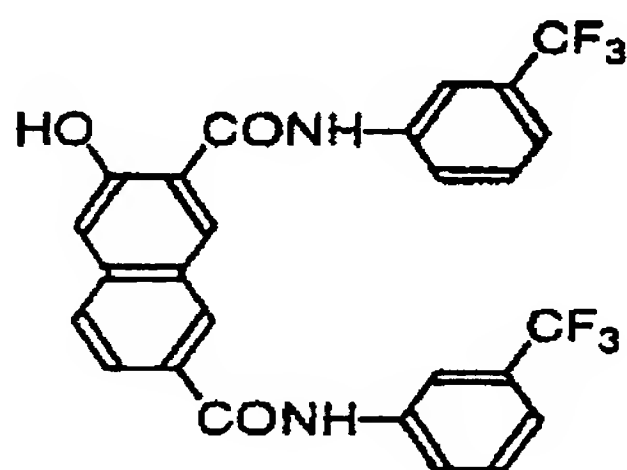
実施例 15:2-ヒドロキシ-3,6-ジ-9-エチルカルバゾール-3-イル-アミノカルボニルナフタレンの合成



3-アミノ-9-エチルカルバゾール12.8g、N-メチル-2-ピロリドン65.6g、トルエン30.4gを室温で溶解し、実施例6で得られた酸クロル体4.1gを徐々に添加し、90°Cで23時間アミド化反応を行う。その後、25°Cまで冷却し、濾過トルエンを減圧留去する。次いで、メタノール422.9gで晶析後、濾過し、得られた結晶をメタノール200.5gで1時間リフラックス洗浄、濾過、乾燥する。得られた生成物を120°CでN-メチル-2-ピロリドン90.4gに溶かし、カルボラフィン1.0gを添加し、120°C、1時間カーボン処理を行う。カーボン濾過後冷却し、メタノール301.8gで晶析した後、濾過、乾燥し、グレイッシュイエローグリーン色粉末結晶である2-ヒドロキシ-3,6-ジ-9-エチルカルバゾール-3-イル-アミノカルボニルナフタレン3.7gを得た(TG分解点:417.2°C)。

この赤外吸収スペクトル(KBr法)を図15に示す。

実施例 16:2-ヒドロキシ-3,6-ビス(3-トリフルオロメチルフェニル-アミノカルボニル)ナフタレンの合成



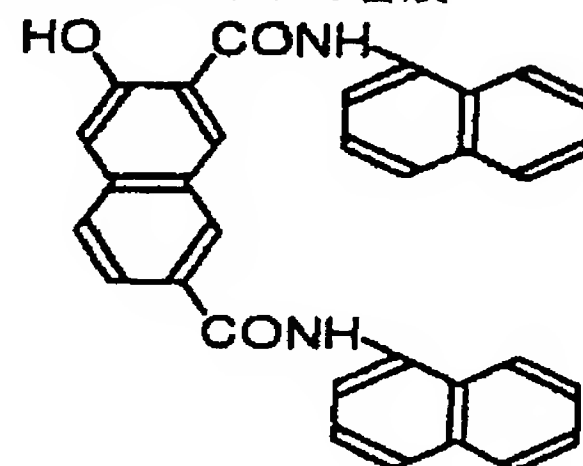
3-アミノトリフルオロメチルベンゼン9.7g、N-メチル-2-ピロリドン65.2g、トルエン30.0gを室温で溶解し、実施例6で得られた酸クロル体5.5gを徐々に添加し、90°Cで24時間アミド化反応を行う。反応液を減圧乾燥した後、メチルエチルケトン317.4gに溶解し、8%塩酸水167.1gで3回洗浄する。次いで、水418.2gで晶析させ、濾過、乾燥後、生成物を120°CでN-メチル-2-ピロリドン56.8gに溶かし、カルボラフィン0.8gを添加し、120°C、1時間カーボン処理を行う。カーボン濾過後冷却し、水164.6gで晶析、濾過する。得られた生成物を酢酸エチル202.1gに溶解後、キシレン123.6gを添加し濃縮、冷却し、晶析させる。得られた生成物を濾過、乾

18

燥し、パールベージュ色粉末結晶である2-ヒドロキシ-3,6-ビス(3-トリフルオロメチルフェニル-アミノカルボニル)ナフタレン4.9gを得た(TG分解点:256.4°C)。

この赤外吸収スペクトル(KBr法)を図16に示す。

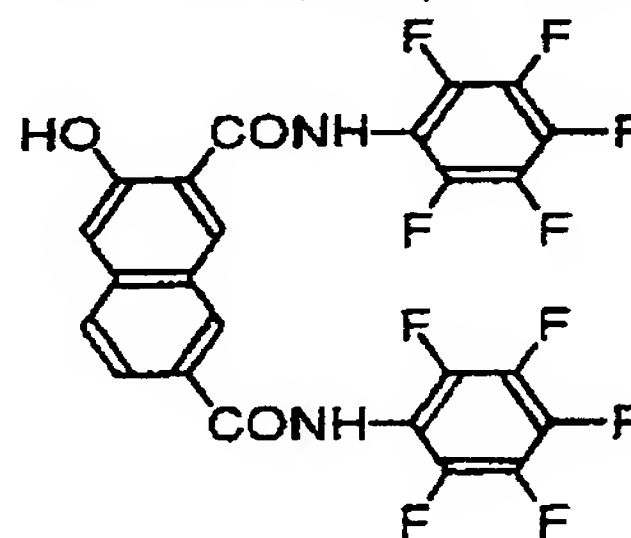
実施例 17:2-ヒドロキシ-3,6-ジ-1-ナフチルアミノカルボニルナフタレンの合成



1-ナフチルアミン8.6g、N-メチル-2-ピロリドン60.0g、トルエン30.0gを室温で溶解し、実施例6で得られた酸クロル体5.5gを徐々に添加し、90°Cで20時間アミド化反応を行う。その後25°Cまで冷却し、濾過後トルエンを減圧留去する。次いで、メタノール209.6gで晶析、リフラックス洗浄する。その後濾過、乾燥し、得られた生成物を120°CでN-メチル-2-ピロリドン57.9gに溶解し、カルボラフィン3.0gを添加し、120°C、1時間カーボン処理を行う。カーボン濾過後濃縮し、メタノール51.7gで晶析後、濾過、乾燥し、灰オリーブ色粉末結晶である2-ヒドロキシ-3,6-ジ-1-ナフチルアミノカルボニルナフタレン5.5gを得た(DSC分析値:292.1°C)。

この赤外吸収スペクトル(KBr法)を図17に示す。

実施例 18:2-ヒドロキシ-3,6-ビス(ペンタフルオロフェニル-アミノカルボニル)ナフタレンの合成

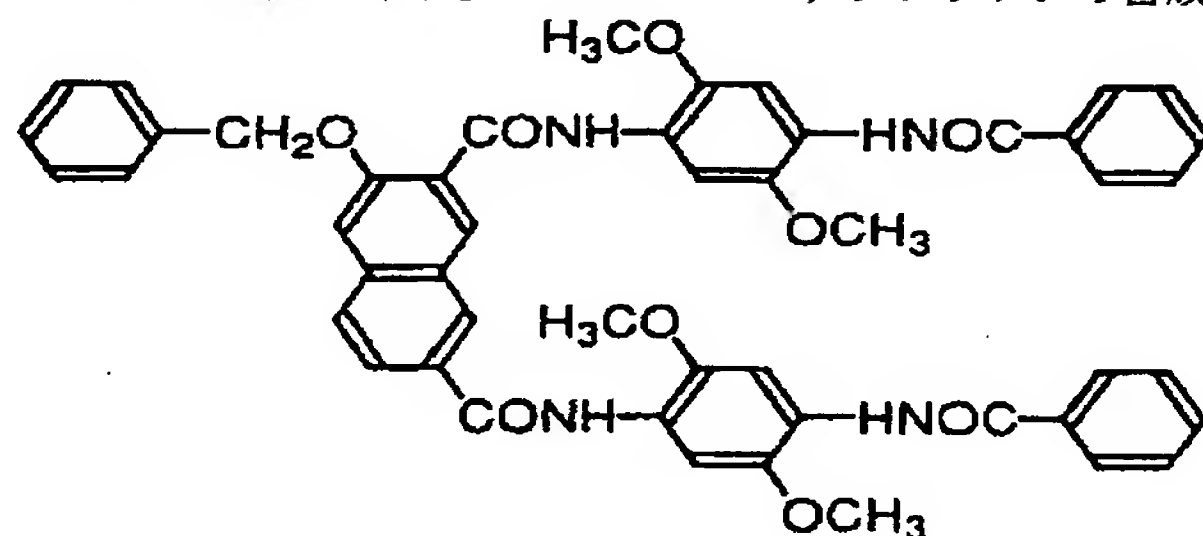


ペンタフルオロアニリン9.1g、N-メチル-2-ピロリドン60.1g、トルエン30.0gを室温で溶解し、実施例6で得られた酸クロル体4.5gを徐々に添加し、実施例8に従って50°Cでアミド化反応を21時間行う。反応液を減圧乾燥した後リフラックス温度でメタノール980.1gに溶かし、カルボラフィン5.0gを添加し1時間カーボン処理を行う。次いで濃縮、冷却して晶析後、濾過、乾燥し、白色粉末結晶である2-ヒドロキシ-3,6-ビス(ペンタ

19

フルオロフェニルアミノカルボニル)ナフタレン2.3gを得た(TG分解点:305.7°C)。

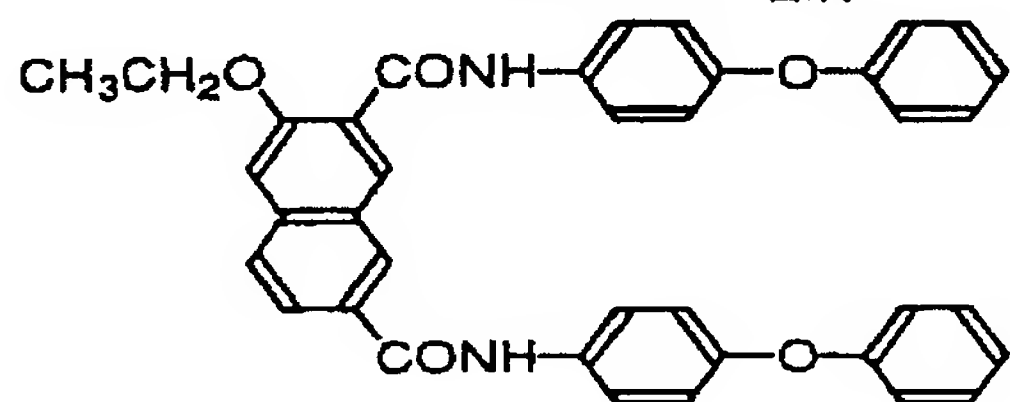
この赤外吸収スペクトル(KBr法)を図18に示す。



実施例10で得た2-ヒドロキシ-3,6-ビス(2,5-ジメトキシ-4-ベンゾイルアミノ-フェニルアミノカルボニル)ナフタレン2.5gとN,N-ジメチルホルムアミド30gを混合し、窒素雰囲気下で、100°Cに昇温し溶解する。これに炭酸カリウム0.5gを徐々に添加し、次いで塩化ベンジル0.46gを滴下し、5時間反応する。反応後、室温まで冷却し、濾過し、水およびメタノール洗浄して、緑黄色結晶である2-ベンジルオキシ-3,6-ビス(2,5-ジメトキシ-4-ベンゾイルアミノ-フェニルアミノカルボニル)ナフタレン2.65gを得た(DSC分析値:282.8°C)。

この赤外吸収スペクトル(KBr法)を図19に示す。

実施例 20:2-エトキシ-3,6-ジ-4-フェノキシフェニルアミノカルボニルナフタレンの合成



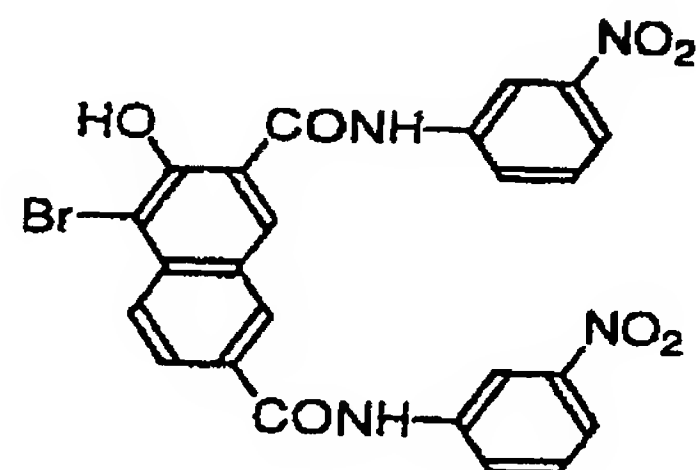
実施例8で得た2-ヒドロキシ-3,6-ジ-4-フェノキシフェニルアミノカルボニルナフタレン2.83gをN,N-ジメチルホルムアミド30gに混合し、窒素雰囲気下で、70°Cに昇温し溶解する。これに炭酸カリウム0.38gを徐々に添加し、次いでヨウ化エチル0.87gを滴下し、10時間反応する。反応後、室温まで冷却し、水300g中へ滴々注ぎ入れ、濾過し、水およびメタノール洗浄して、灰褐色結晶である2-エトキシ-3,6-ジ-4-フェノキシフェニルアミノカルボニルナフタレン2.81gを得た(DSC分析値:177.6°C)。

この赤外吸収スペクトル(KBr法)を図20に示す。

実施例 21:1-ブロモ-2-ヒドロキシ-3,6-ジ-3-ニトロフェニルアミノカルボニルナフタレンの合成

20

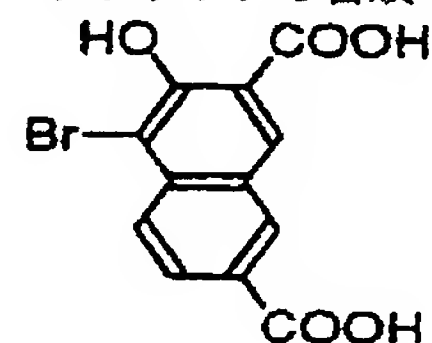
* 実施例 19:2-ベンジルオキシ-3,6-ビス(2,5-ジメトキシ-4-ベンゾイルアミノ-フェニルアミノカルボニル)ナフタレンの合成



実施例14で得た2-ヒドロキシ-3,6-ジ-3-ニトロフェニルアミノカルボニルナフタレン2.4gとクロロホルム40g、ジメチルスルホキシド20gおよびN-メチル-2-ピロリドン20gを混合し、溶解する。次いで、臭素0.8gとクロロホルム10gの溶液を、5°Cにて1時間かけて滴下する。滴下後、冷却を続け、3°Cにて濾過し、水および冷メタノールで洗浄後、真空乾燥して、白黄色結晶である1-ブロモ-2-ヒドロキシ-3,6-ジ-3-ニトロフェニルアミノカルボニルナフタレン2.7gを得た(DSC分析値:325.3°C)。

この赤外吸収スペクトル(KBr法)を図21に示す。

実施例 22:1-ブロモ-2-ヒドロキシ-3,6-ジヒドロキシカルボニルナフタレンの合成



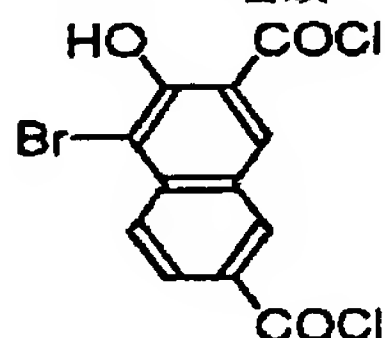
2-ヒドロキシ-3,6-ジヒドロキシカルボニルナフタレン11.8gを、クロロホルム300gおよびジメチルスルホキシド100gに溶解し、氷冷する。次に臭素8.0gとクロロホルム50gの溶液を、5°C以下で2時間かけて滴下する。その後、1時間攪拌を続け、次いでこの溶液を水1500g中に滴々移し入れ、不溶物を濾過し、水洗浄した後、少量のメタノールに分散させ、室温で減圧濃縮、真空乾燥し、白褐色結晶である1-ブロモ-2-ヒドロキ

21

シ-3,6-ジ-ヒドロキシカルボニルナフタレン15.1gを得た(DSC分析値:145.2°C)。

この赤外吸収スペクトル(KBr法)を図22に示す。

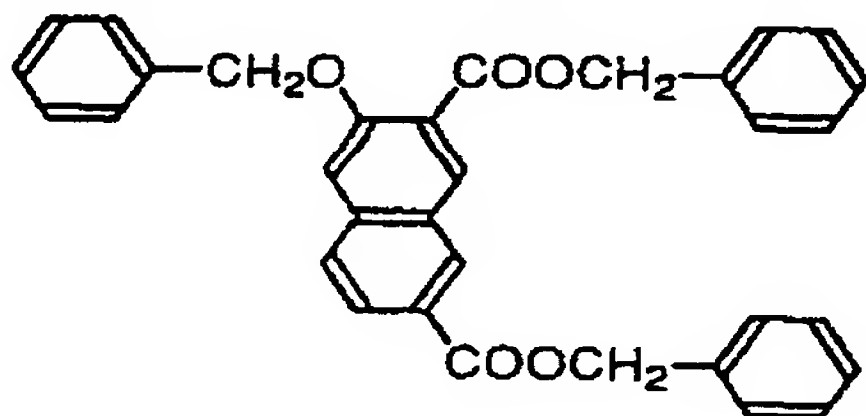
実施例 23:1-ブロモ-2-ヒドロキシ-3,6-ジクロロカルボニルナフタレンの合成



実施例22で得た1-ブロモ-2-ヒドロキシ-3,6-ジ-ヒドロキシカルボニルナフタレン3.2gをキシレン100gに分散し、さらにN,N-ジメチルホルムアミド0.1gを添加する。次に、塩化チオニル6.8gとキシレン30gの溶液を約30分かけて滴下する。その後、70°Cに昇温し、2.5時間反応する。ここで不溶な未反応原料を濾過して除去し、次いでキシレンおよび過剰の塩化チオニルを減圧留去して酸クロル体3.5gを得た(DSC分析値:162.0°C)。

この赤外吸収スペクトル(KBr法)を図23に示す。

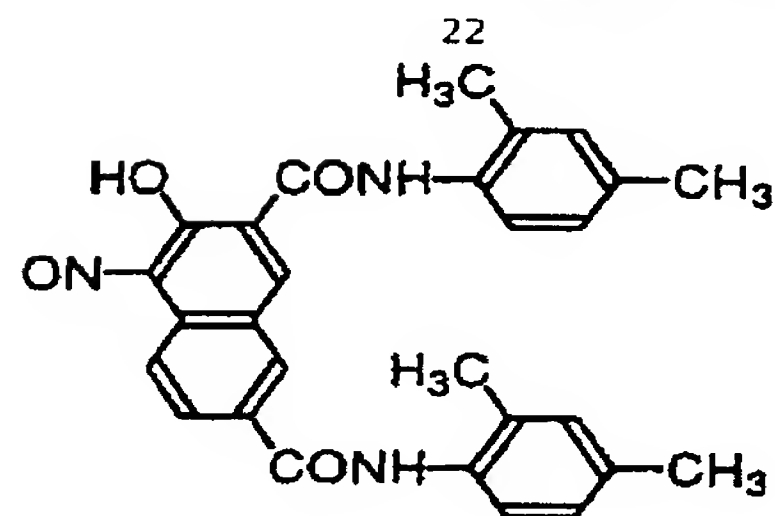
実施例 24:2-ベンジルオキシ-3,6-ジ-ベンジルオキシカルボニルナフタレンの合成



2-ヒドロキシ-3,6-ジ-ヒドロキシカルボニルナフタレン2.4gをジメチルホルムアミド50gに溶解し、100°Cに昇温する。炭酸カリウム4.6gをゆっくり添加し、次いで塩化ベンジル4.2gを滴下して加える。約20時間加熱後、反応液を、水300gとメタノール100gの混合液中に注ぎ入れる。析出物を濾過して、水洗し、白黄色粉末である2-ベンジルオキシ-3,6-ジ-ベンジルオキシカルボニル)ナフタレン3.5gを得た(DSC分析値100.5°C)。

この赤外吸収スペクトル(KBr法)を図24に示す。

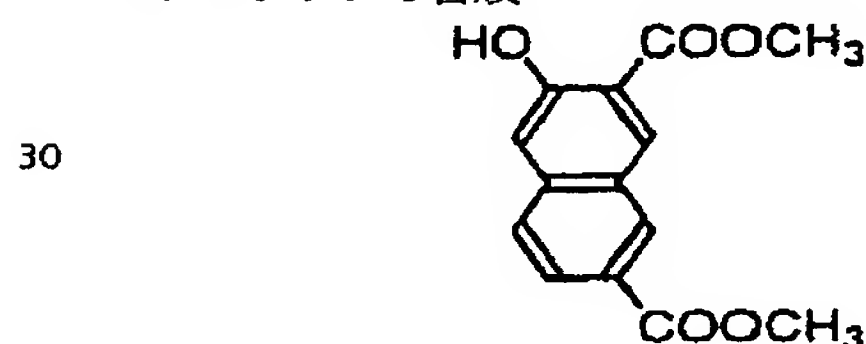
実施例 25:1-ニトロソ-2-ヒドロキシ-3,6-ビス(2,4-ジメチルフェニルアミノカルボニル)ナフタレンの合成



- 10 実施例3で得た2-ヒドロキシ-3,6-ビス(2,4-ジメチルフェニルアミノカルボニル)ナフタレン1.5gを、酢酸7.0g、エタノール7.0gおよびN-メチル-2-ピロリドン18.0gに溶解し、0°Cまで冷却する。次に亜硝酸ナトリウム0.97gを水4.2gに溶解した液を、0~1°Cにて滴下し、その後同温度にて2時間反応した。その後室温で一晩攪拌し、析出した結果を濾過、少量のエタノールで洗浄後50°Cで真空乾燥して、着色結晶1.4gを得た。この結晶1.4gをN-メチル-2-ピロリドン58.3gに加熱溶解し、活性炭0.09gで処理後、熱濾過する。濾液をメタノールで希釈して結晶を析出させ、濾過、メタノール洗浄後乾燥して、薄茶色である1-ニトロソ-2-ヒドロキシ-3,6-ビス(2,4-ジメチルフェニルアミノカルボニル)ナフタレン0.58gを得た(DSC分析値:267.3°C)。

この赤外吸収スペクトル(KBr法)を図25に示す。

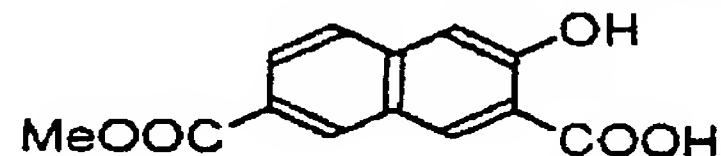
実施例 26:2-ヒドロキシ-3,6-ジメトキシカルボニルナフタレンの合成



- 30 実施例6で得られた2-ヒドロキシ-3,6-ジクロロカルボニルナフタレン12.0gを、メタノール600gに混合し、2時間還流した後、活性炭1.0gを添加して熱濾過を行う。次いで、濾液を冷却して結晶を析出させた後、濾過、乾燥して粗結晶8.3gを得た。さらにメタノール300gを用いて精製を行い、淡黄色結晶である2-ヒドロキシ-3,6-ジメトキシカルボニルナフタレン4.0gを得た(DSC分析値:163.1°C)。

この赤外吸収スペクトル(KBr法)を図26に示す。

実施例 27:2-ヒドロキシ-3-ヒドロキシカルボニル-6-メトキシカルボニルナフタレンの合成

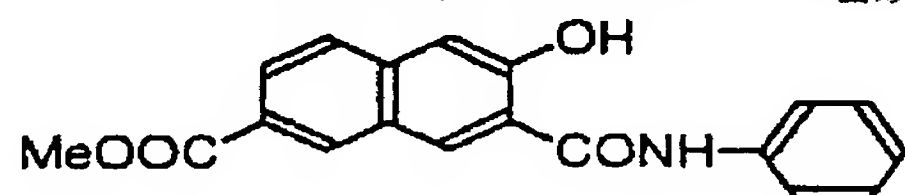


- 50 2-ヒドロキシ-3,6-ジ-ヒドロキシカルボニルナフタレン11.6gを無水アセトニトリル116.0g、N-メチ

ルー 2-ピロリドン 39.0g に懸濁し、ヨウ化メチル 7.85g を加え、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデ-7-セン（以下 DBU という）8.37g を 5 分間で滴下し、50℃で終夜加温した。ヨウ化メチル 2.32g、DBU 2.42g を加え、さらに終夜攪拌した。析出している結晶を濾過し、減圧乾燥し、2-ヒドロキシ-3-ヒドロキシカルボニル-6-メトキシカルボニルナフタレンの粗結晶 7.29g を得た。この一部 1.52g を酢酸エチル 30.2g と 5% 炭酸水素ナトリウム水溶液に溶解した。有機層と水層とに分離し、有機層を 5% 炭酸水素ナトリウム水溶液 10.3g で抽出し、先の水層に合わせた。この水層に氷冷下、10% 塩酸を pH 7 になるまで滴下した。析出結晶を濾過し、減圧乾燥して、2-ヒドロキシ-3-ヒドロキシカルボニル-6-メトキシカルボニルナフタレン 1.02g を得た（DSC 分析値: 295.1℃）。

この赤外吸収スペクトル（KBr 法）を図 27 に示す。

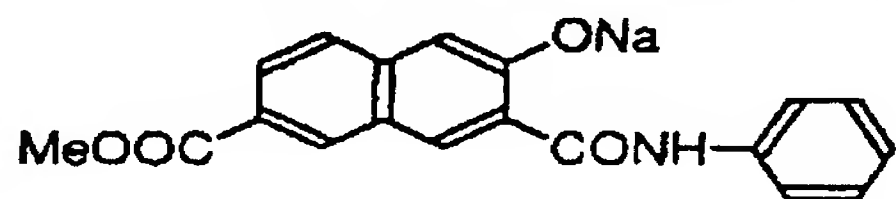
実施例 28: 2-ヒドロキシ-3-フェニルアミノカルボニル-6-メトキシカルボニルナフタレンの合成



実施例 27 で得た 2-ヒドロキシ-3-ヒドロキシカルボニル-6-メトキシカルボニルナフタレン 0.50g を N-メチル-2-ピロリドン 5.00g に懸濁させ、ジシクロヘキシカルボジイミド（以下 DCC という）0.42g、アニリン 0.57g を加え、室温で終夜攪拌した。50℃に加温後、さらに DCC 0.18g を加え終夜攪拌した。反応溶液を減圧濃縮し、残渣をシリカゲルクロマトグラフィーで 2 回精製し、2-ヒドロキシ-3-フェニルアミノカルボニル-6-メトキシカルボニルナフタレン 0.65g を得た（DSC 分析値: 238.1℃）。

この赤外吸収スペクトル（KBr 法）を図 28 に示す。

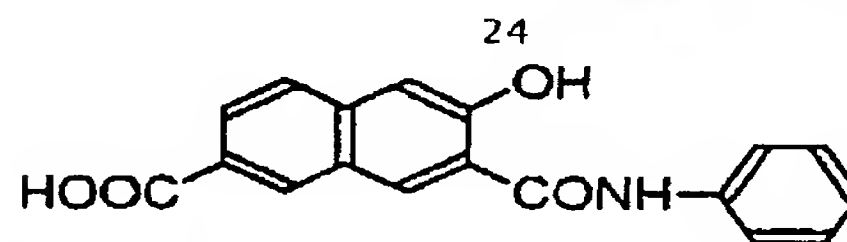
実施例 29: ナトリウム 3-フェニルアミノカルボニル-6-メトキシカルボニル-2-ナフトエートの合成



実施例 28 で得た 2-ヒドロキシ-3-フェニルアミノカルボニル-6-メトキシカルボニルナフタレン 0.45g をメタノール 10.0g に懸濁し、氷冷下、1N-水酸化ナトリウム 2.8g を加えた。一度溶解し析出した黄色のナトリウム 3-フェニルアミノカルボニル-6-メトキシカルボニル-2-ナフトエートの結晶を濾過し、減圧乾燥し、0.32g を得た。

この赤外吸収スペクトル（KBr 法）を図 29 に示す。

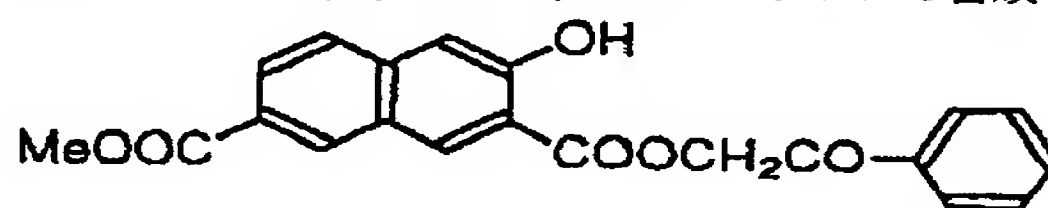
実施例 30: 2-ヒドロキシ-3-フェニルアミノカルボニル-6-ヒドロキシカルボニルナフタレンの合成



実施例 29 で得たナトリウム 3-フェニルアミノカルボニル-6-メトキシカルボニル-2-ナフトエート 0.081g をメタノール 8.10g、イオン交換蒸留水 8.13g に懸濁し、氷冷下、1N-水酸化ナトリウム 4.0g を滴下し、終夜攪拌した。反応溶液を凍結乾燥し、得られた固体を水に溶かし、希塩酸で液を酸性にし、析出した結晶を濾過した。これを減圧乾燥し、2-ヒドロキシ-3-フェニルアミノカルボニル-6-ヒドロキシカルボニルナフタレン 0.057g を得た。

この赤外吸収スペクトル（KBr 法）を図 30 に示す。

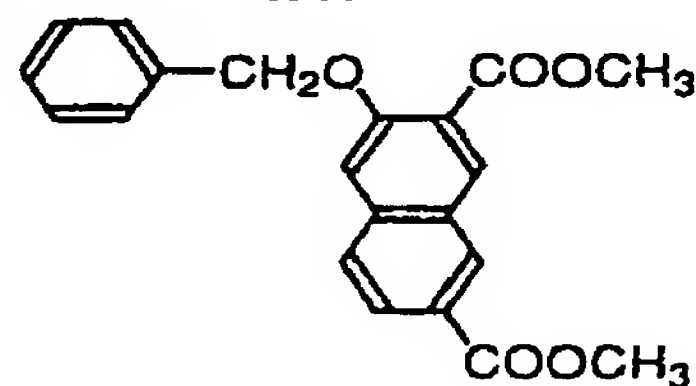
実施例 31: 2-ヒドロキシ-3-フェナシルオキシカルボニル-6-メトキシカルボニルナフタレンの合成



無水 N,N-ジメチルホルムアミド（以下、DMF という）10.0g にフッ化カリウム 0.209g、フェナシルプロミド 0.647g を加え、25℃の油浴上で約 1 分間攪拌した。2-ヒドロキシ-3-ヒドロキシカルボニル-6-メトキシカルボニルナフタレン 0.80g を無水 DMF 5.20g に溶かして反応溶液に加えた。反応終了後、酢酸エチル、ジエチルエーテル、5% 重曹水を加えて、不溶物を濾去し、分液した。有機層を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。乾燥剤を濾去後、ろ液を減圧濃縮した。得られた残渣をシリカゲルクロマトグラフィーで精製し、2-ヒドロキシ-3-フェナシルオキシカルボニル-6-メトキシカルボニルナフタレン 0.57g（DSC 測定値: 177.7℃）を得た。

この赤外吸収スペクトル（KBr 法）を図 31 に示す。

実施例 32: 2-ベンジルオキシ-3,6-ジメトキシカルボニルナフタレンの合成



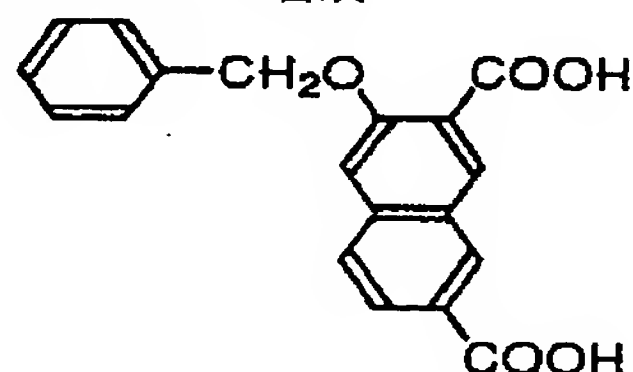
実施例 26 で得た 2-ヒドロキシ-3,6-ジメトキシカルボニルナフタレン 2.7g を N,N-ジメチルホルムアミド 50g に溶解し、100℃に昇温する。炭酸カリウム 1.5g をゆっくり添加し、次いで塩化ベンジル 1.4g を滴下して加える。約 20 時間加熱後、反応液を、水 300g とメタノール 100g の混合液中に注ぎ入れる。析出物を濾過して、水洗

25

し、白黄色粉末である2-ベンジルオキシ-3,6-ジメトキシカルボニルナフタレン2.5gを得た(DSC分析値: 113.8°C)。

この赤外吸収スペクトル(KBr法)を図32に示す。

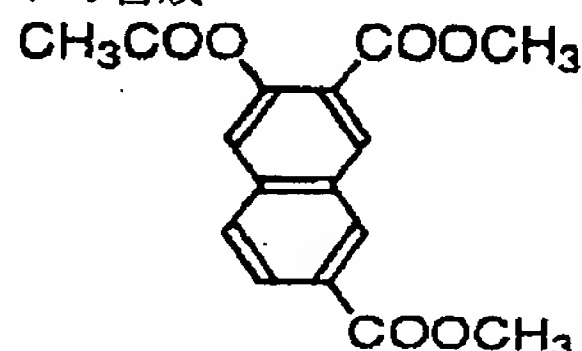
実施例 33: 2-ベンジルオキシ-3,6-ジヒドロキシカルボニルナフタレンの合成



実施例32で得た2-ベンジルオキシ-3,6-ジメトキシカルボニルナフタレン0.52gをN-メチル-2-ピロリドン10gに溶解し、次いでメタノール10gおよび水20gを加え、さらに1N-水酸化ナトリウム水溶液4.5gを添加し、約60°Cにて2時間攪拌する。反応中に生じた不溶物を濾別した後、10%-塩酸水でpH4程度に調整し、析出物を濾過して、水洗し、微褐色粉末である2-ベンジルオキシ-3,6-ジヒドロキシカルボニルナフタレン0.41gを得た(DSC分析値: 241.3°C)。

この赤外吸収スペクトル(KBr法)を図33に示す。

実施例 34: 2-アセトキシ-3,6-ジメトキシカルボニルナフタレンの合成



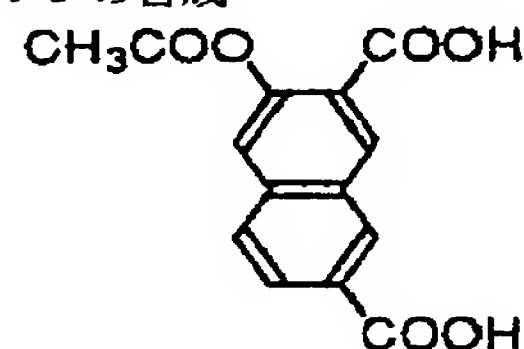
実施例26で得た2-ヒドロキシ-3,6-ジメトキシカルボニルナフタレン2.6gを、無水酢酸10.0g、酢酸12.0g、およびN,N-ジメチルホルムアミド20.0gに懸濁させ、4-ジメチルアミノピリジン0.1gを添加して、50°Cに昇温する。約6時間加熱後、反応液を、水300gとメタノール100gの混合液中に注ぎ入れる。析出物を濾過して、水洗し、淡黄色粉末である2-アセトキシ-3,6-

26

ジメトキシカルボニルナフタレン2.55gを得た(DSC分析値: 130.6°C)。

この赤外吸収スペクトル(KBr法)を図34に示す。

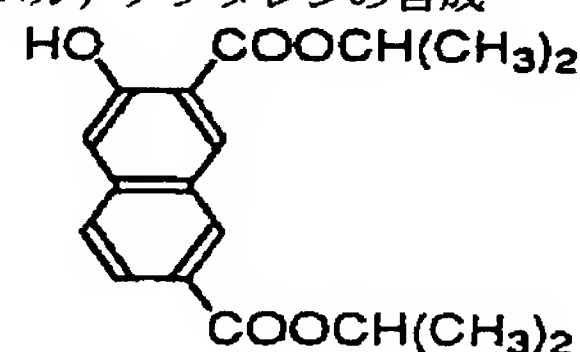
実施例 35: 2-アセトキシ-3,6-ジヒドロキシカルボニルナフタレンの合成



2-ヒドロキシ-3,6-ジヒドロキシカルボニルナフタレン12.1gを、無水酢酸39.0g、酢酸60.1g、およびN,N-ジメチルホルムアミド40.0gに懸濁させ、4-ジメチルアミノピリジン0.2gを添加して、50°Cに昇温する。約20時間加熱後、反応液を、水400gとメタノール100gの混合液中に注ぎ入れる。析出物を濾過して、水洗し、灰白色粉末である2-アセトキシ-3,6-ジヒドロキシカルボニルナフタレン11.6gを得た(DSC分析値: 239.2°C)。

この赤外吸収スペクトル(KBr法)を図35に示す。

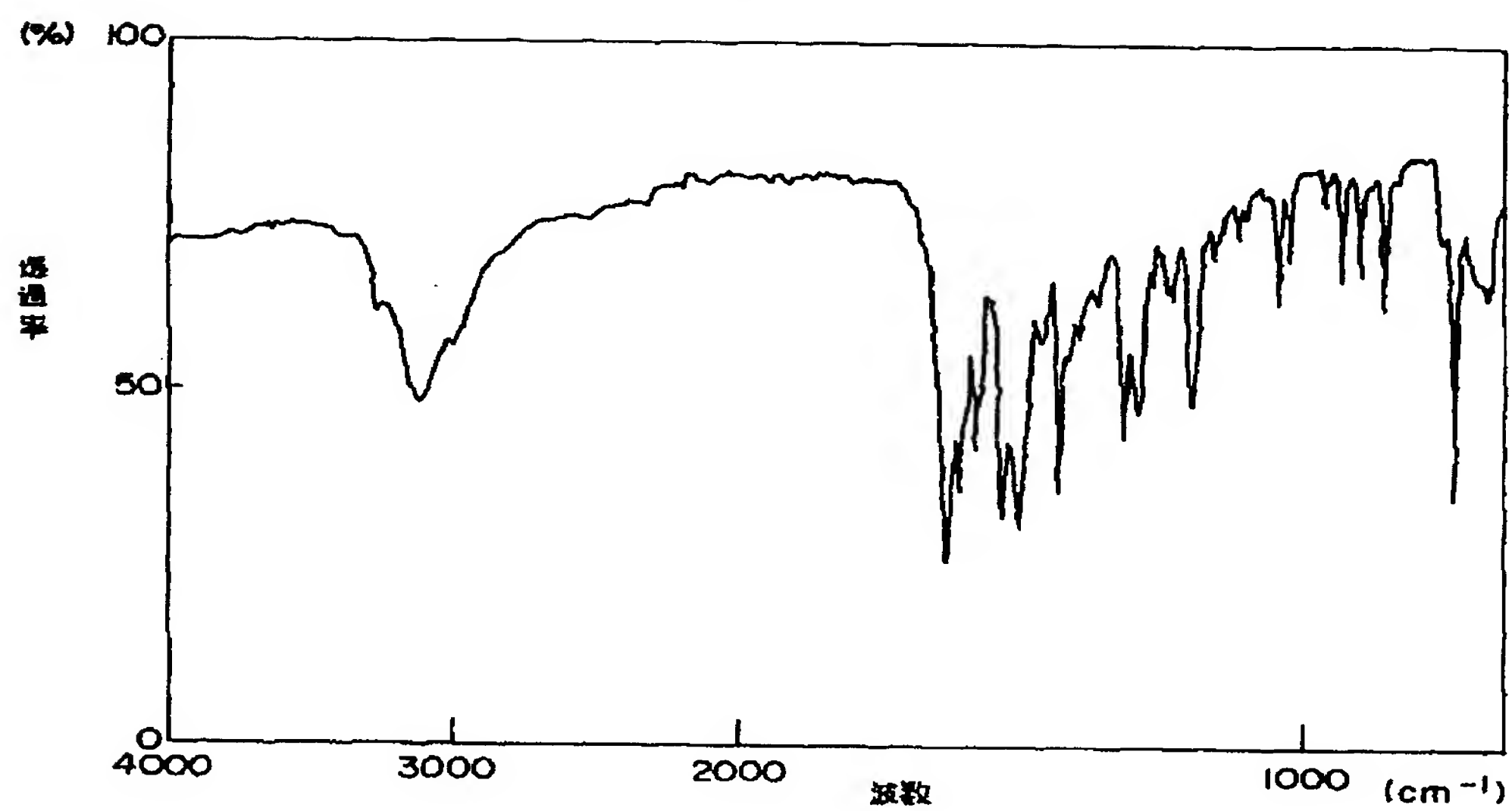
実施例36 : 2-ヒドロキシ-3,6-ジイソプロピルオキシカルボニルナフタレンの合成



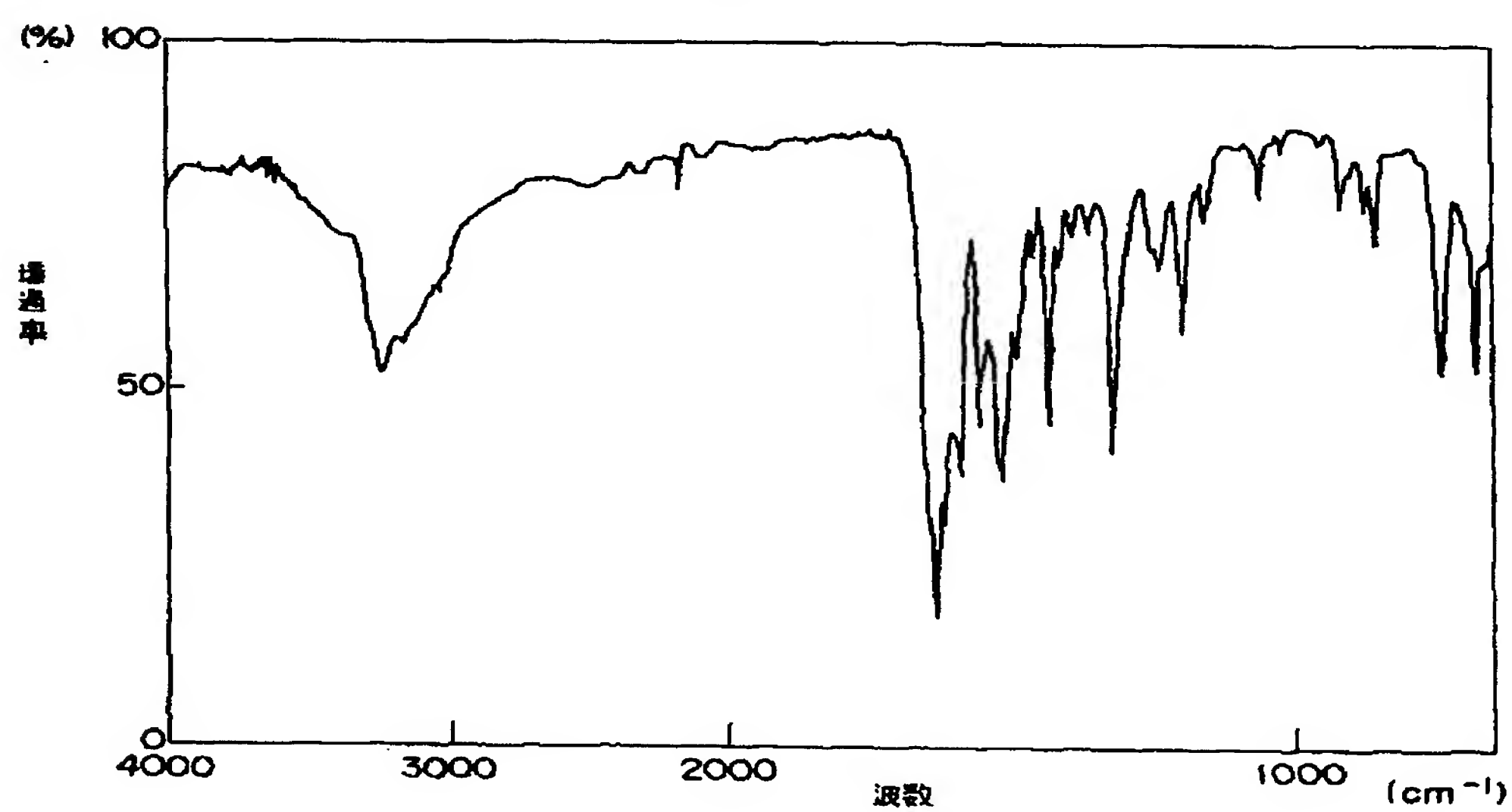
実施例6で得た2-ヒドロキシ-3,6-ジクロロカルボニルナフタレン1.17gをイソプロピルアルコール30gと混合し、80°Cに昇温し、約30分間加熱する。不溶物を濾過した後、減圧濃縮し、残渣をメタノールで再結晶して、淡黄色粉末である2-ヒドロキシ-3,6-ジイソプロピルオキシカルボニルナフタレン1.36gを得た(DSC分析値: 83.7°C)。

この赤外吸収スペクトル(KBr法)を図36に示す。

【第1図】



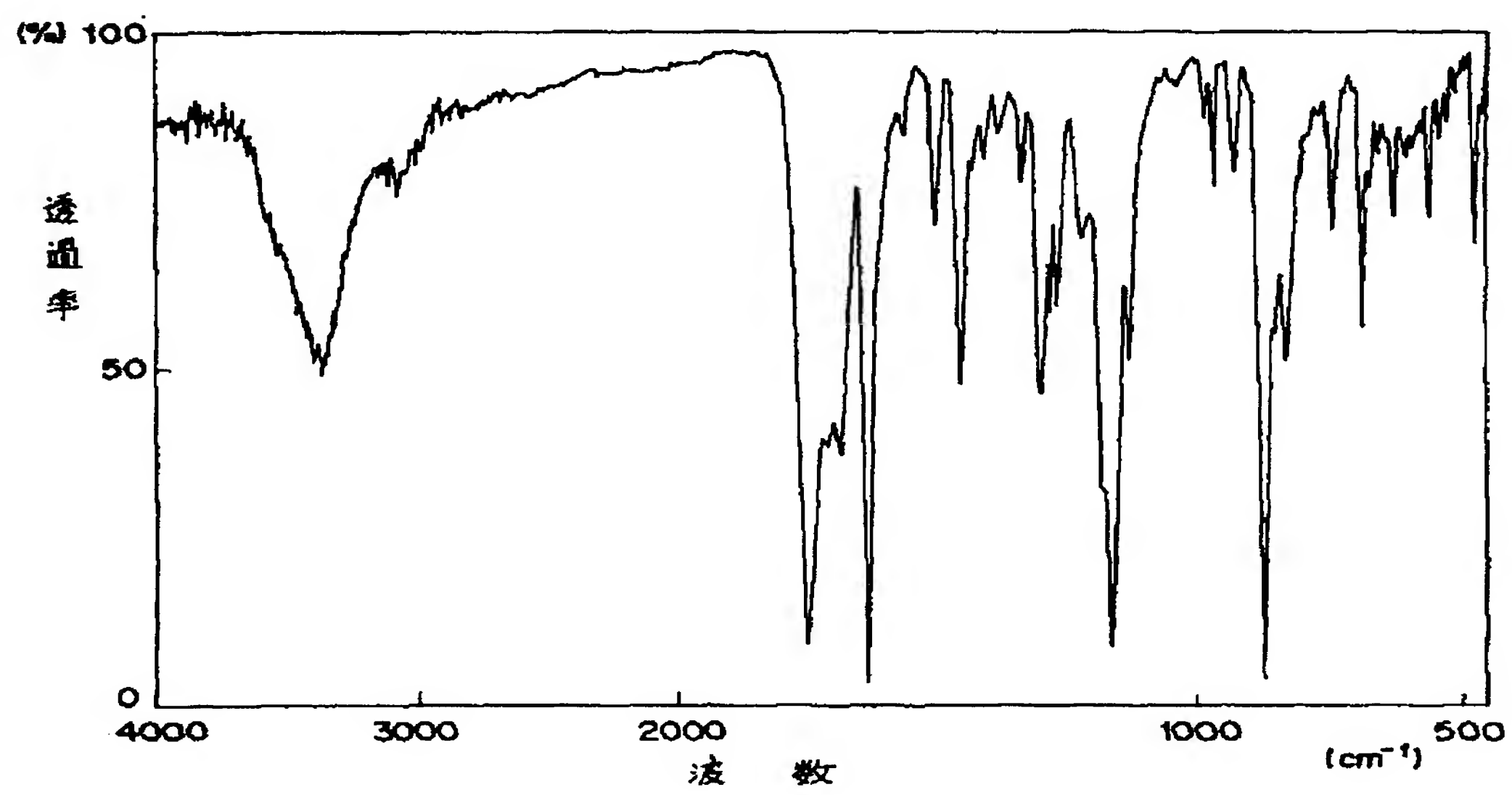
【第2図】



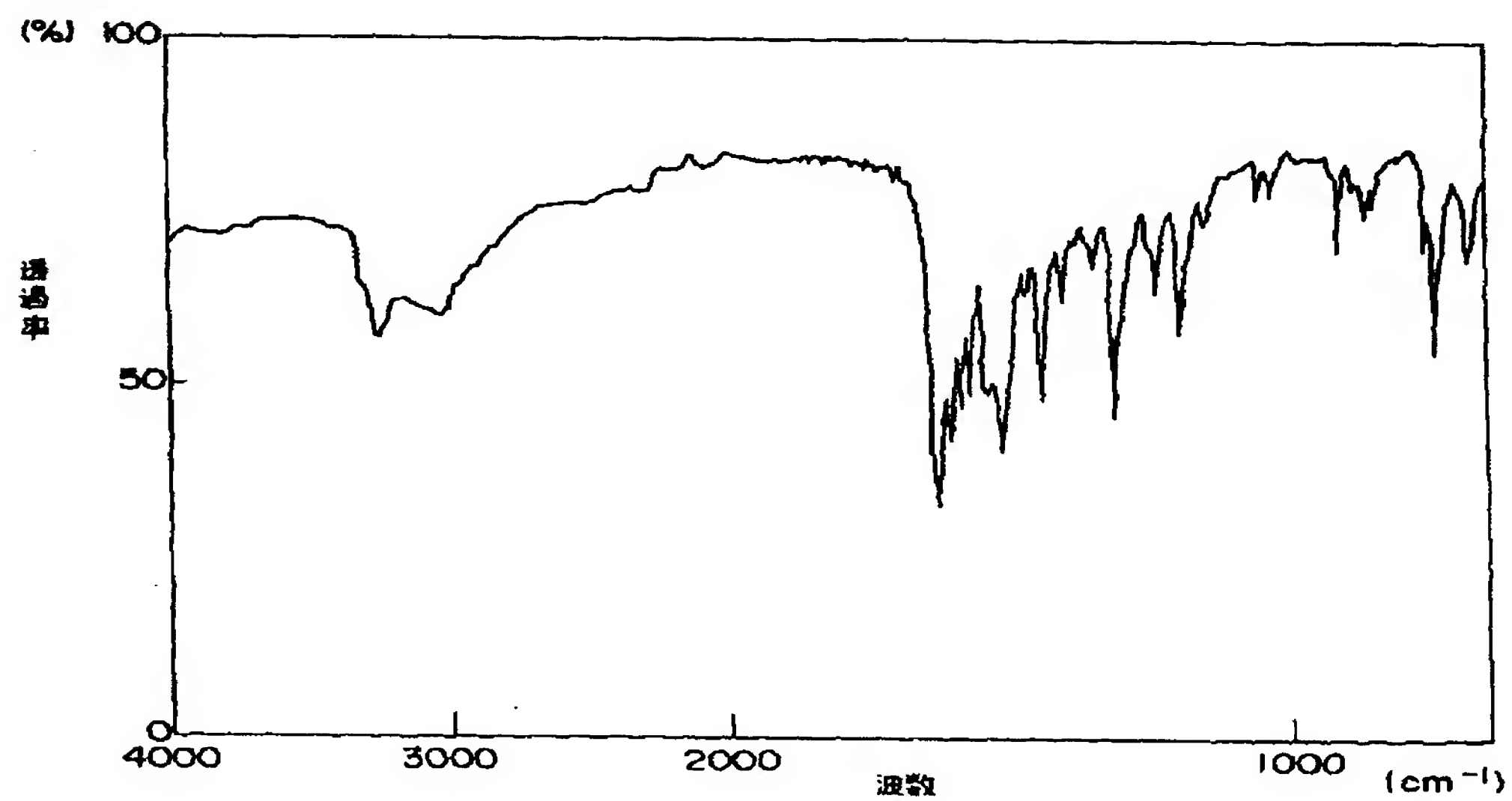
【第3図】



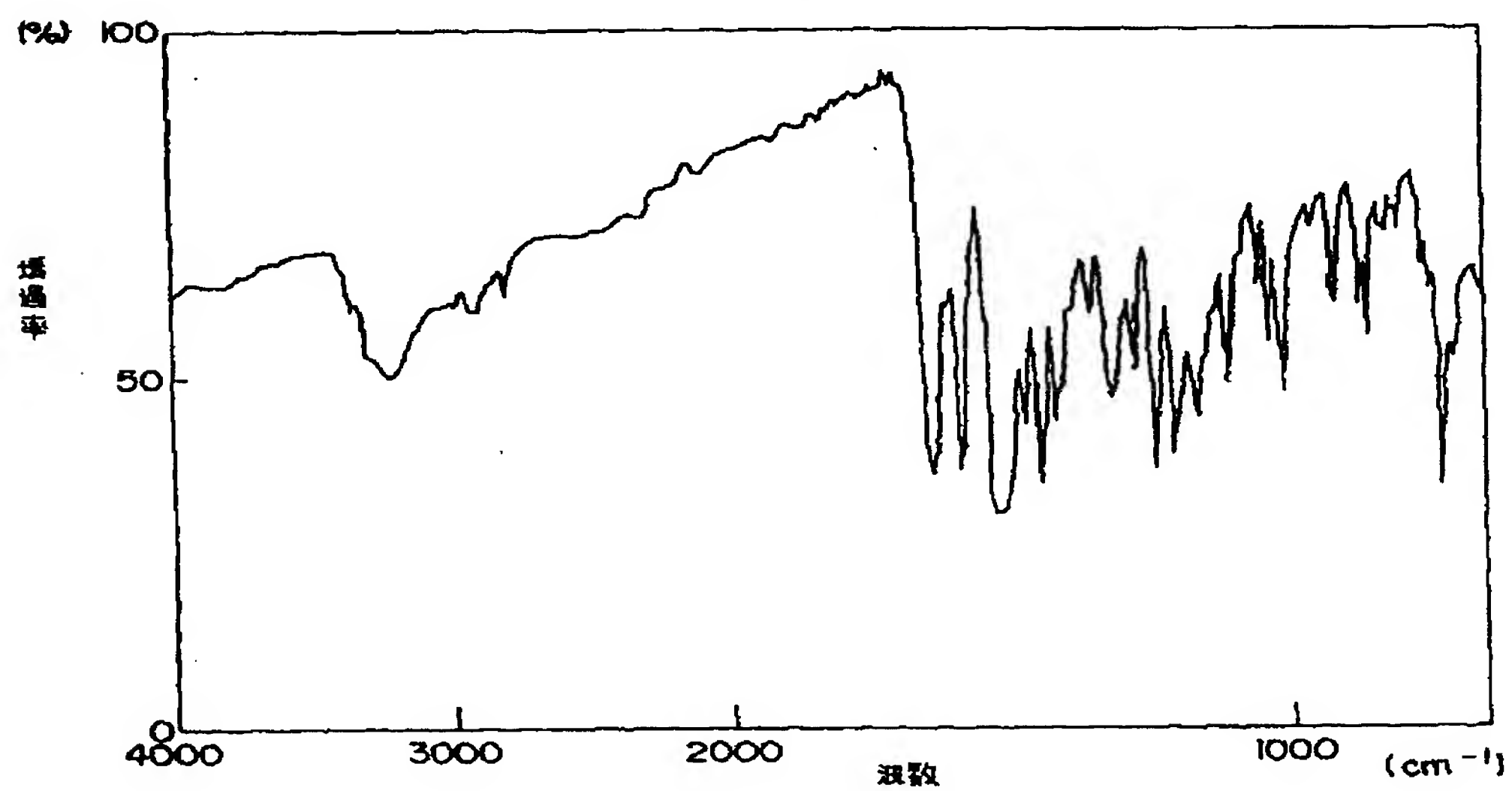
【第6図】



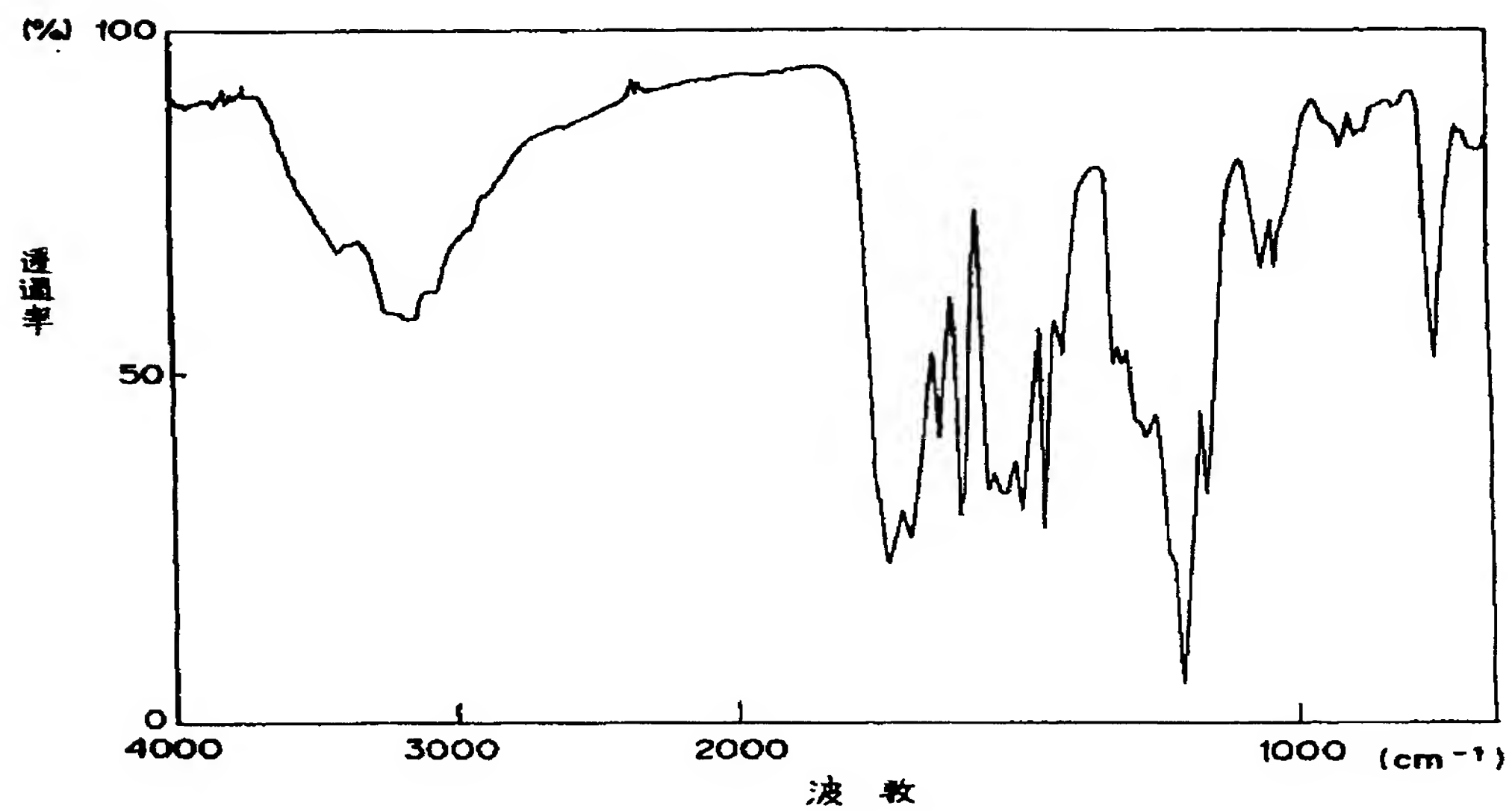
【第4図】



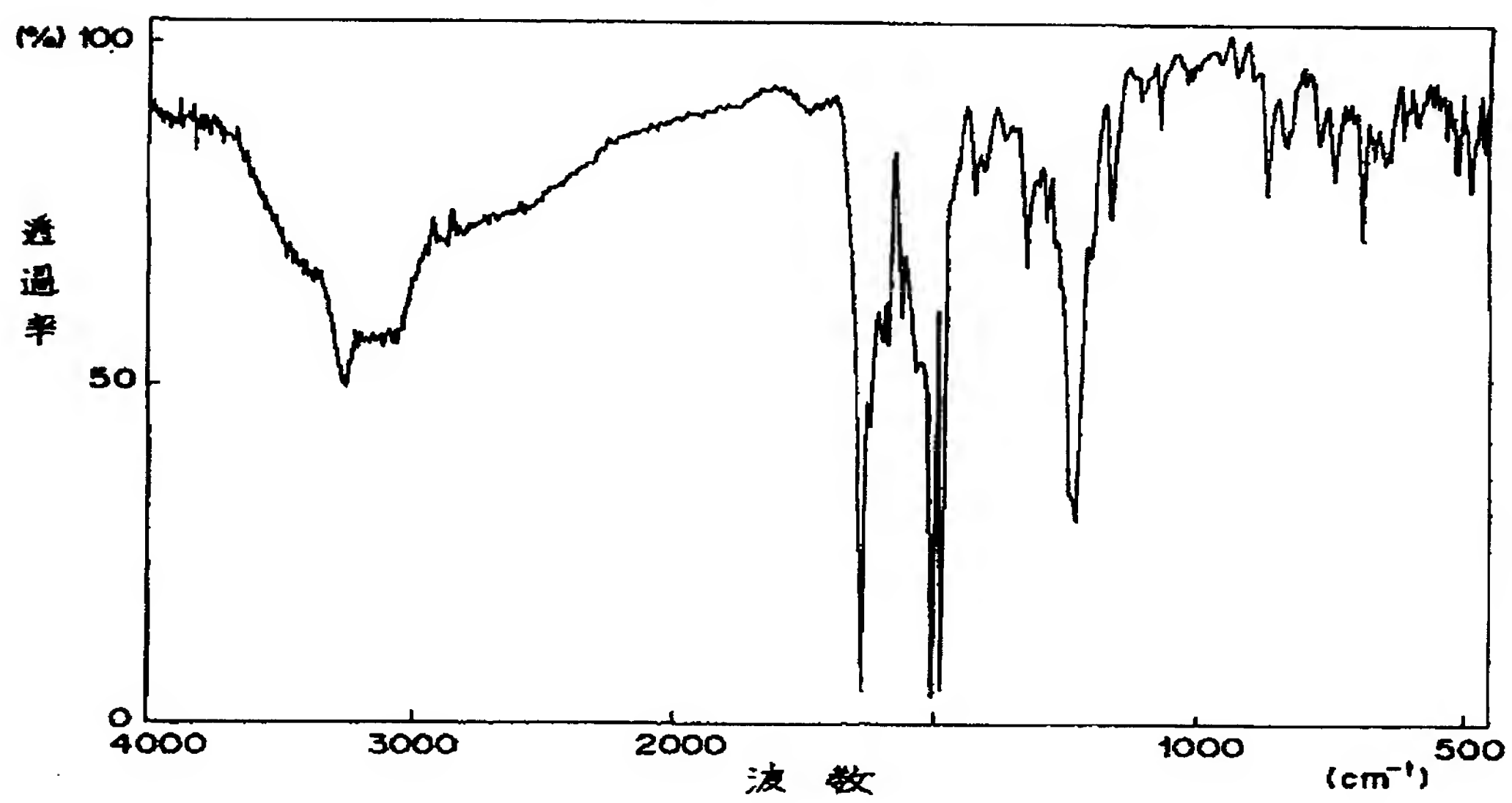
【第5図】



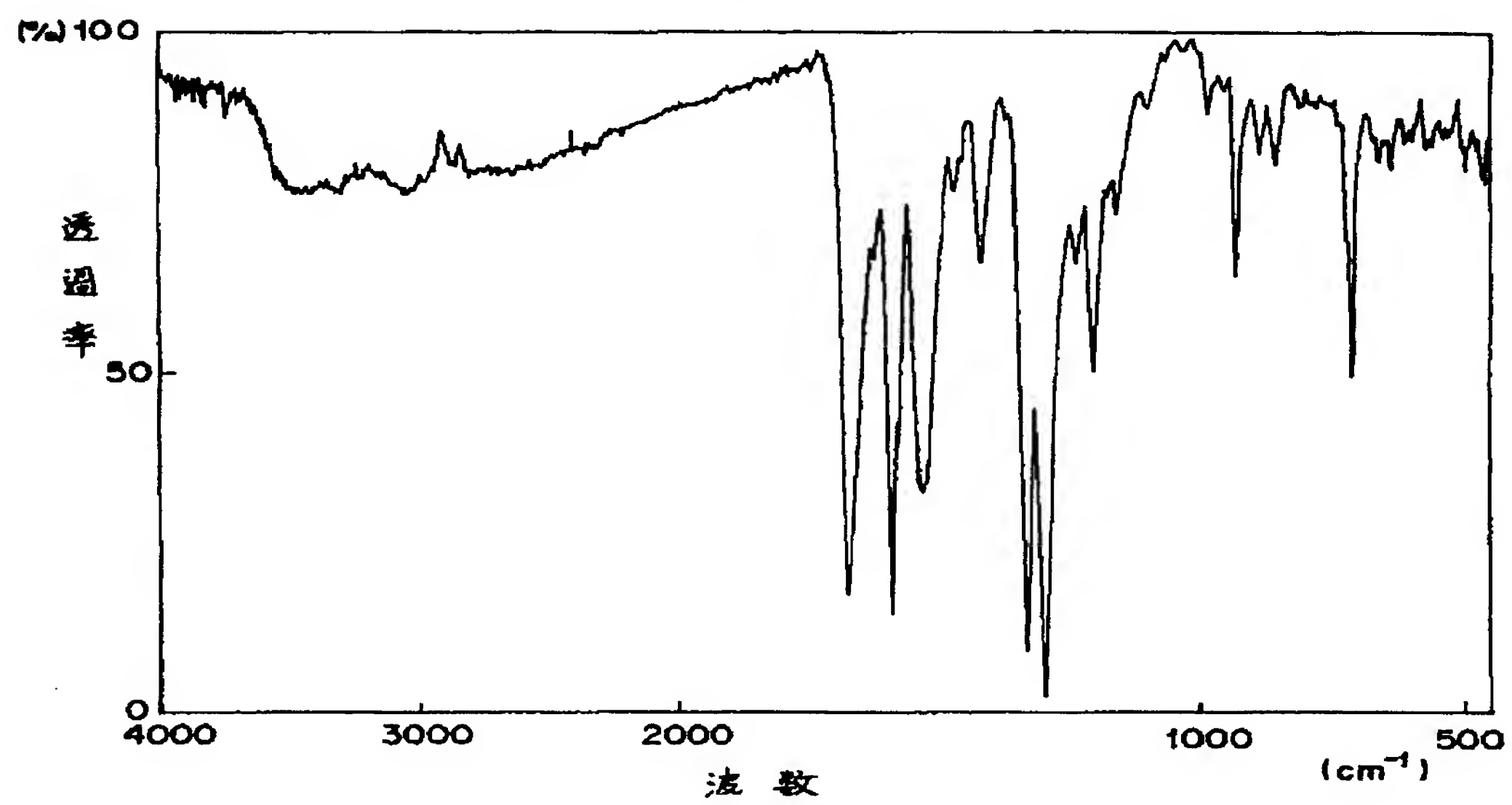
【第7図】



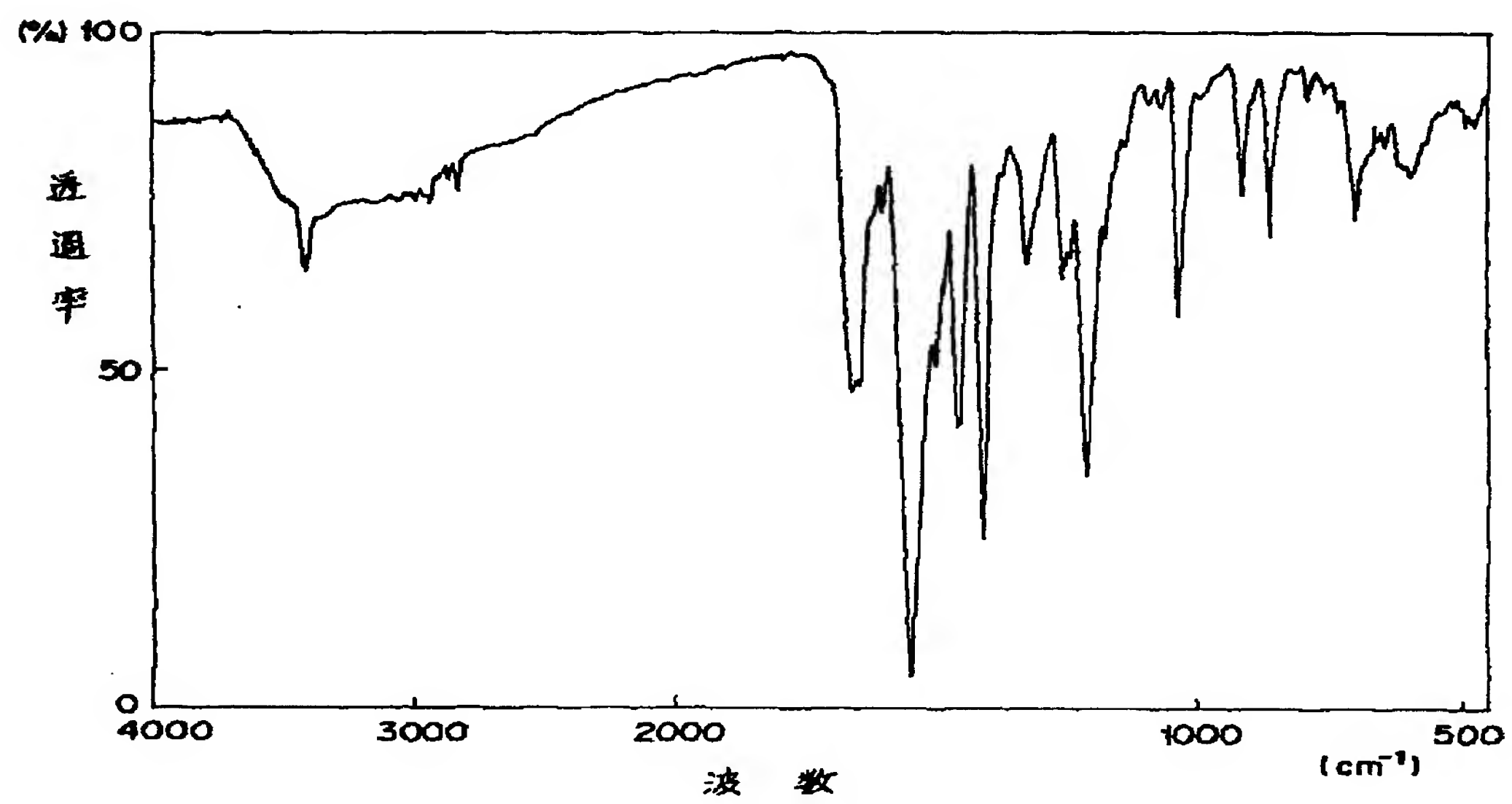
【第8図】



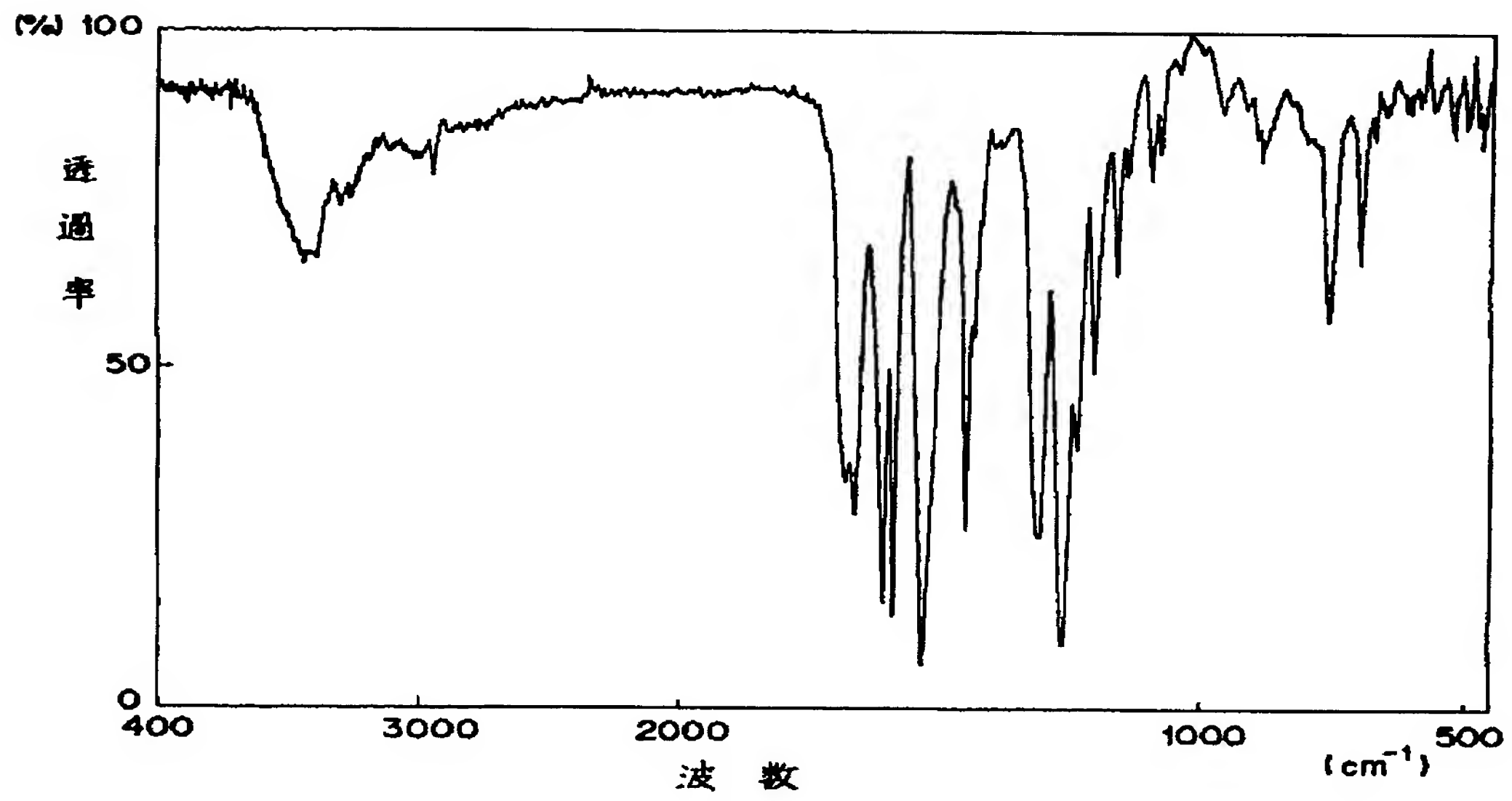
【第9図】



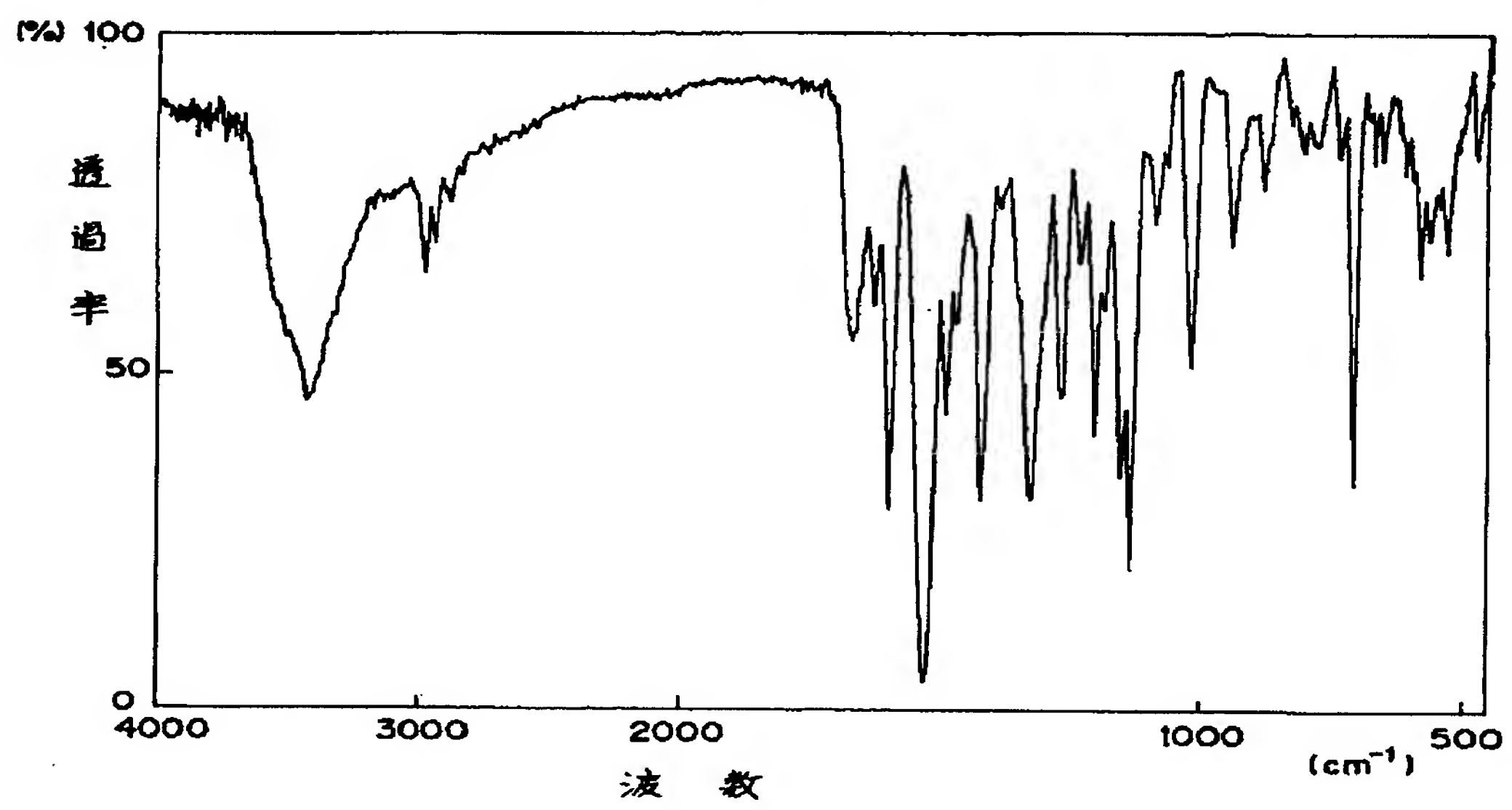
【第10図】



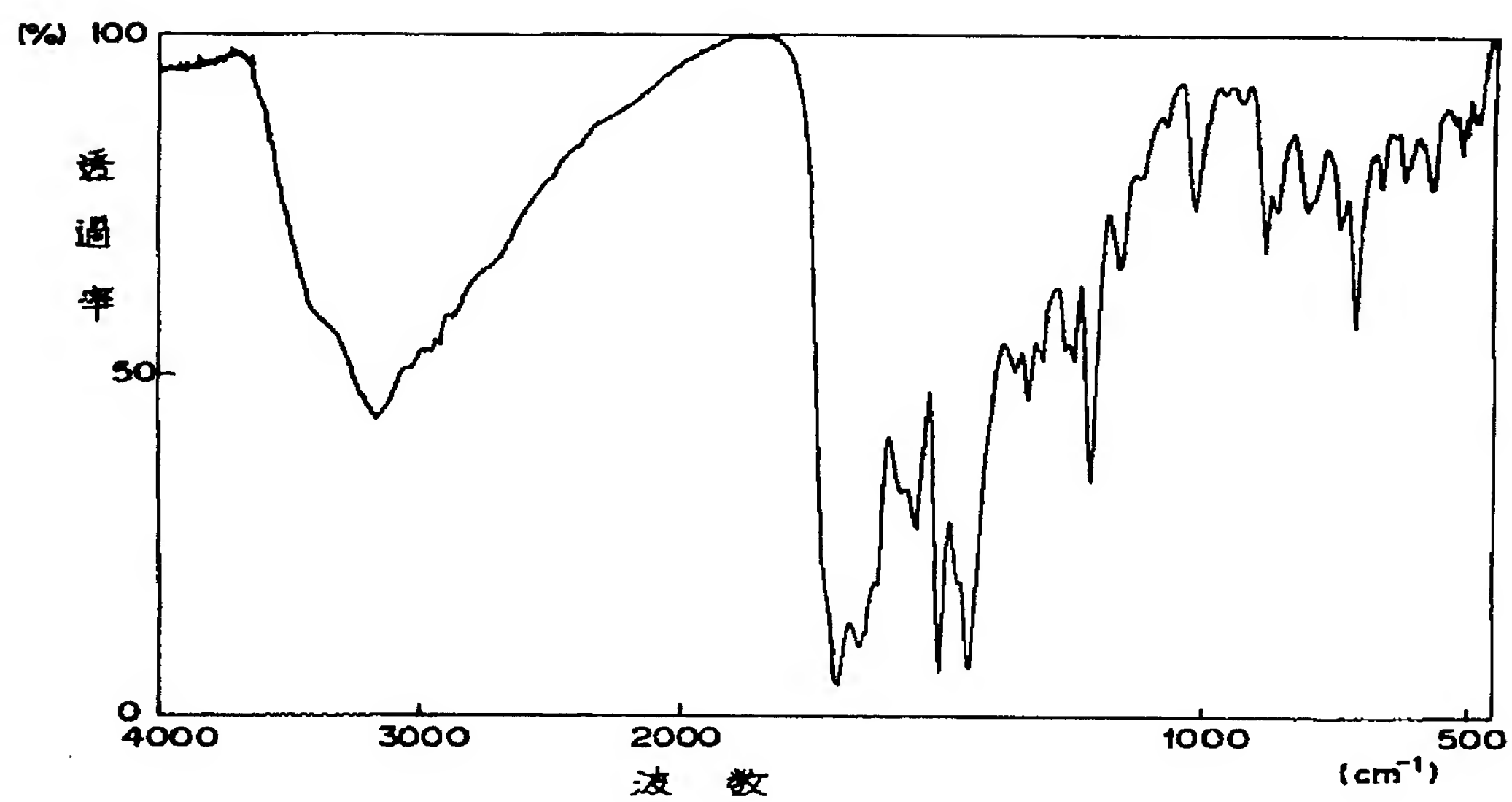
【第11図】



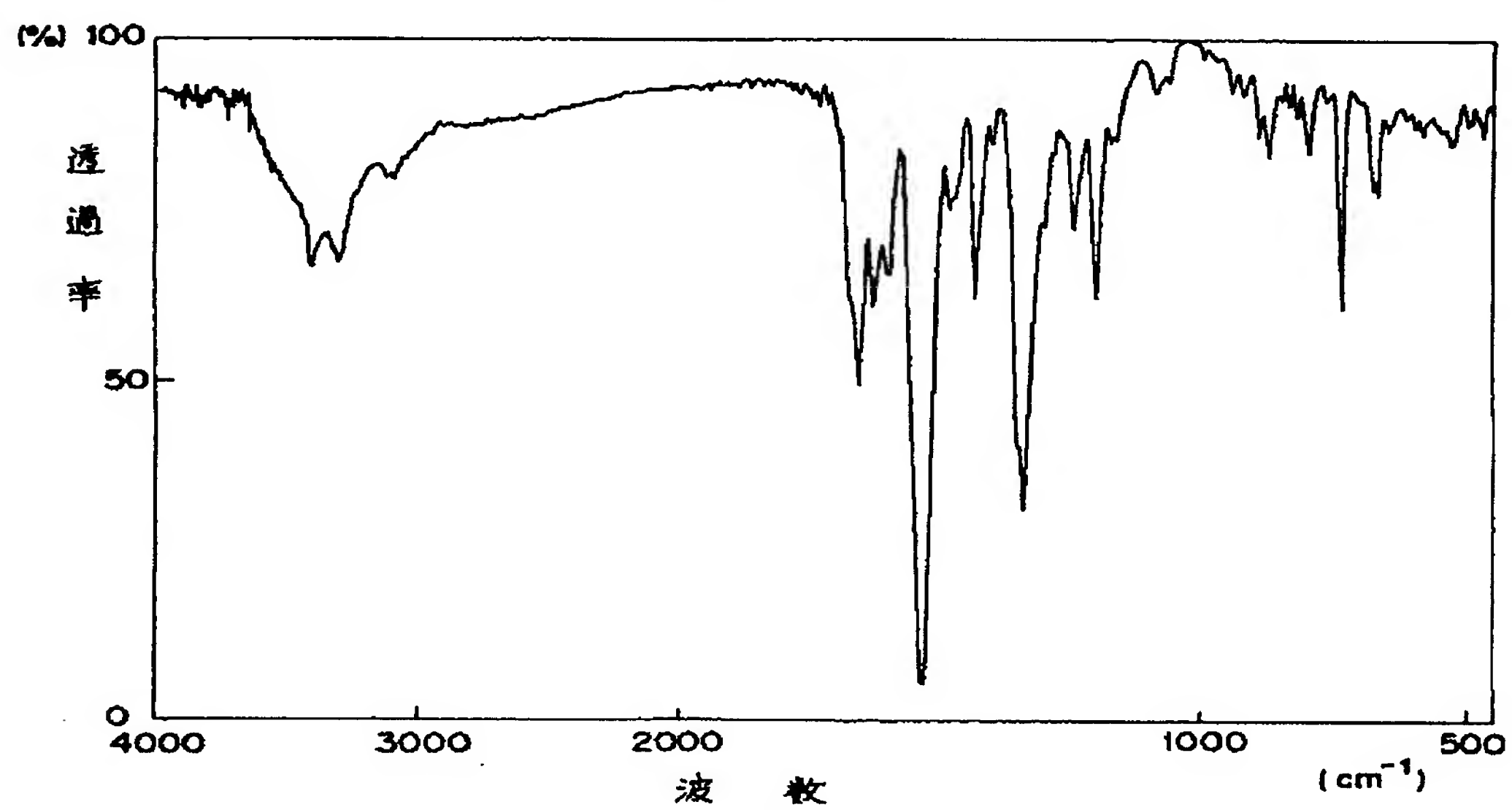
【第12図】



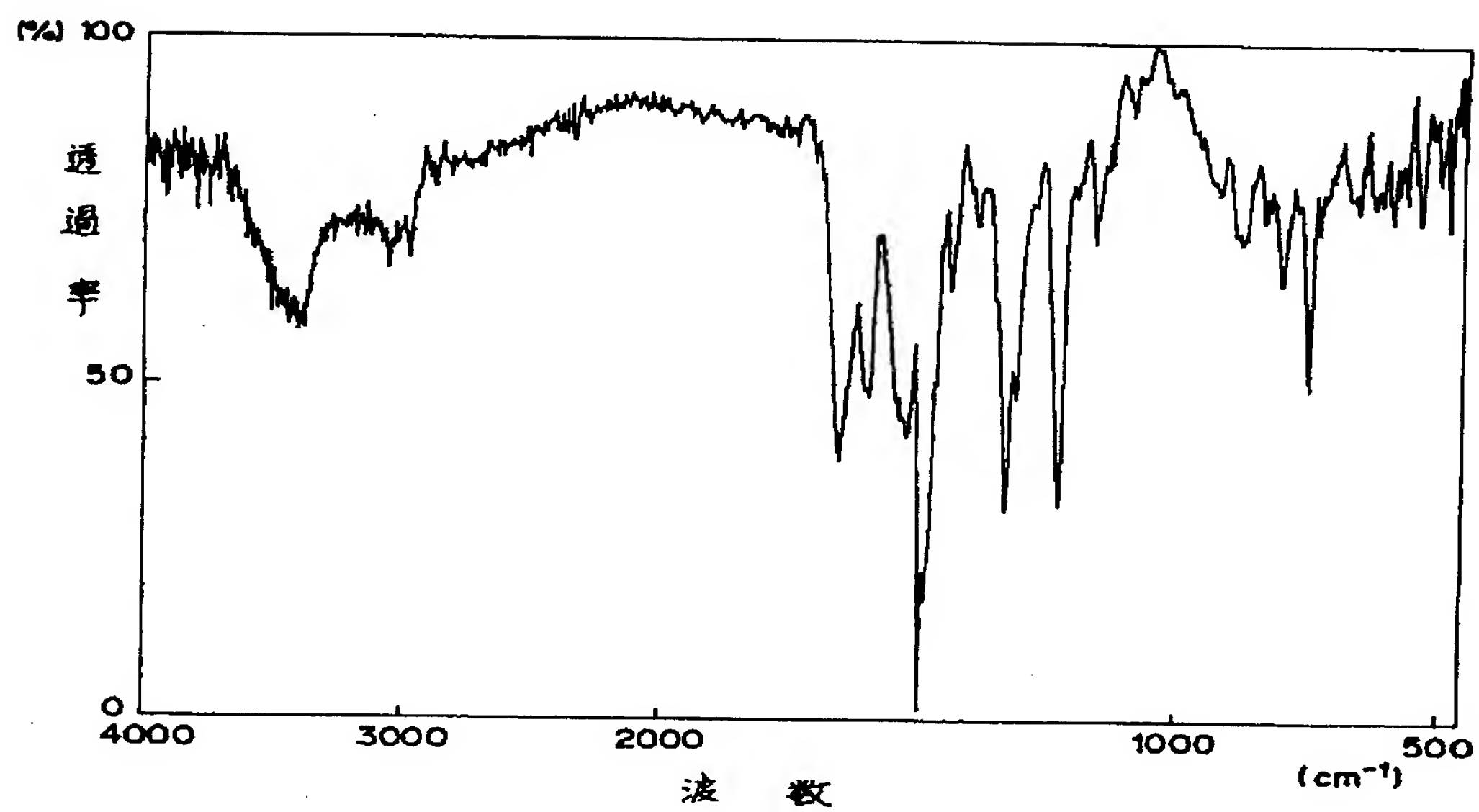
【第13図】



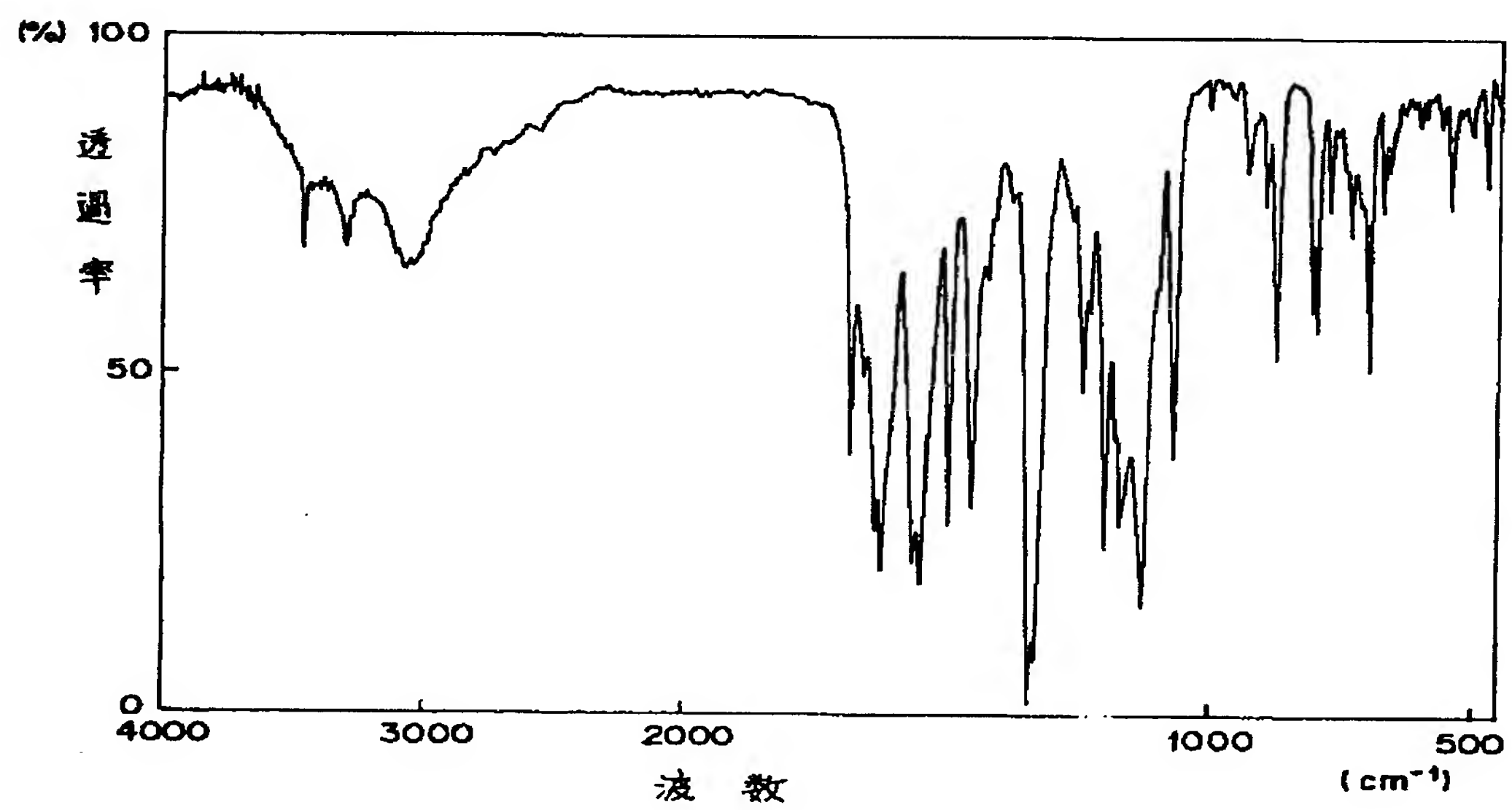
【第14図】



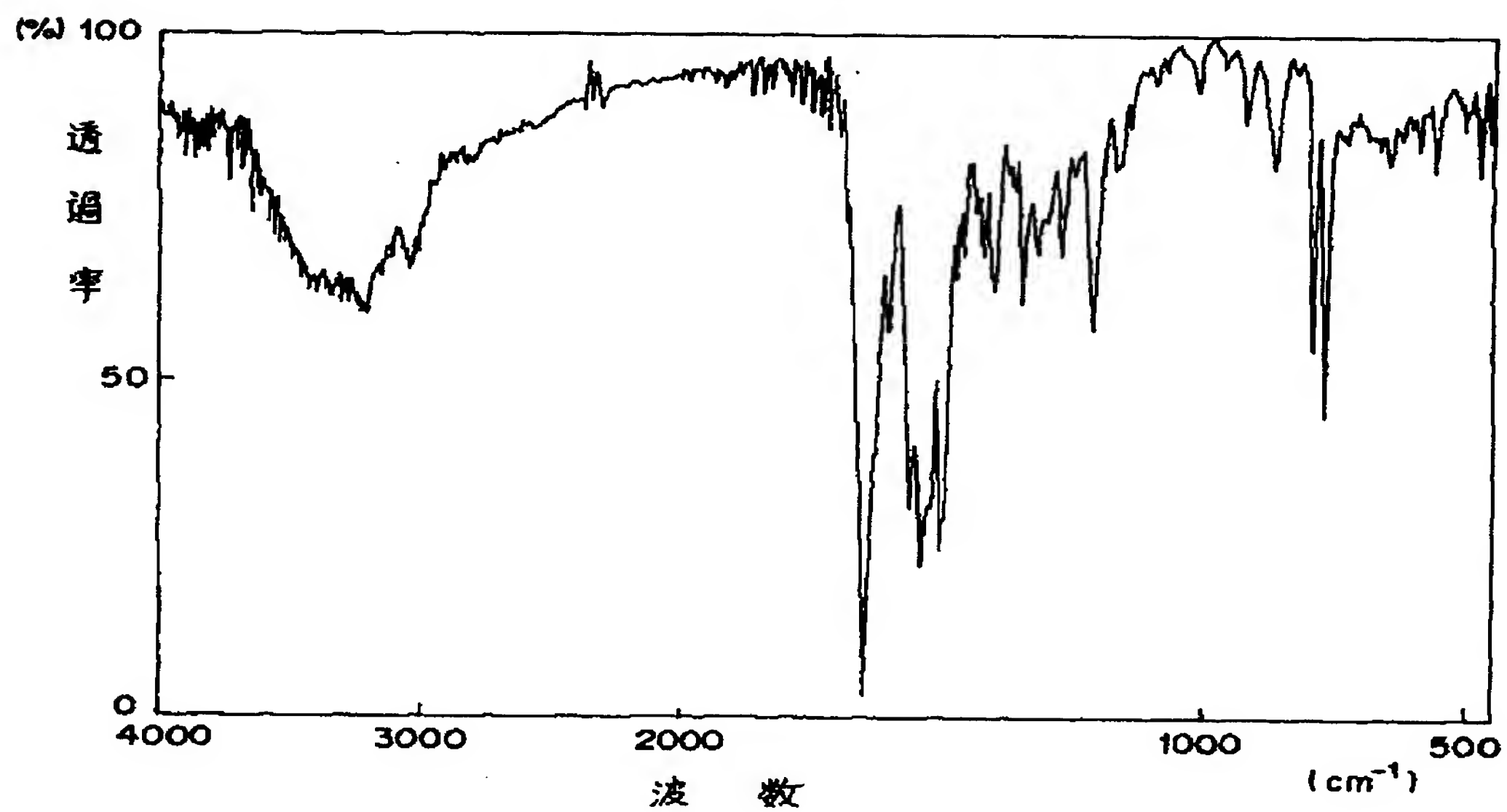
【第15図】



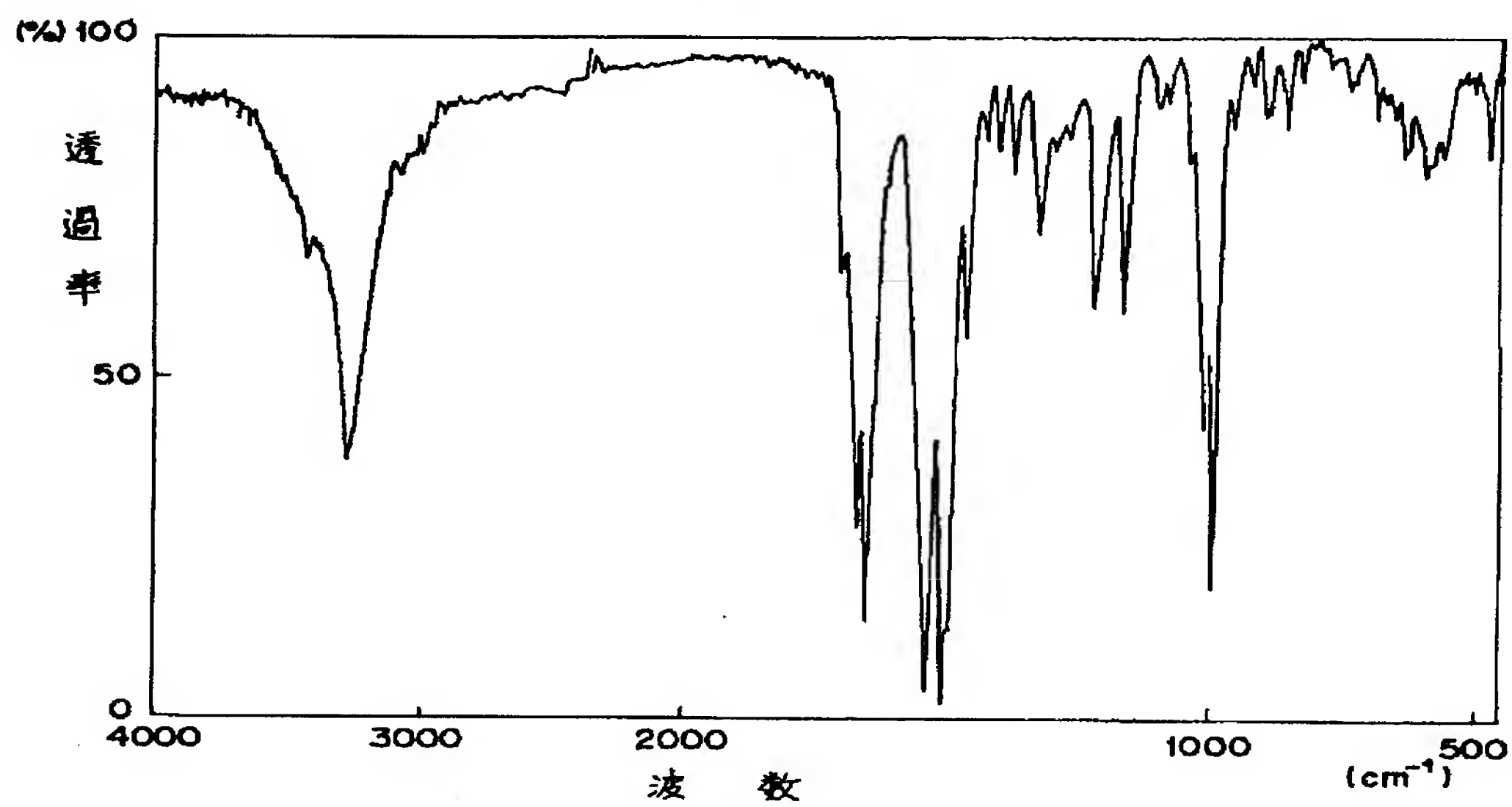
【第16図】



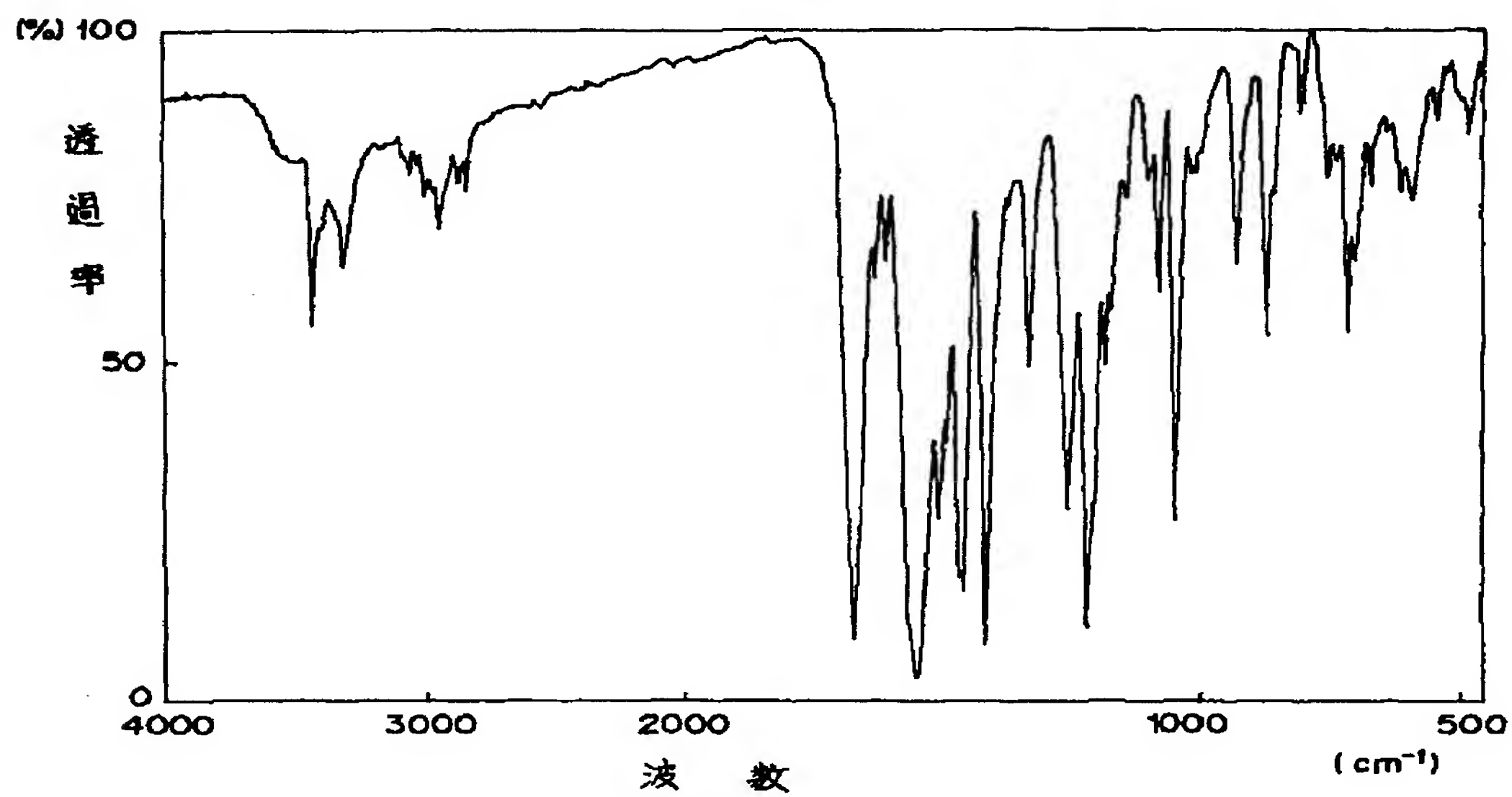
【第17図】



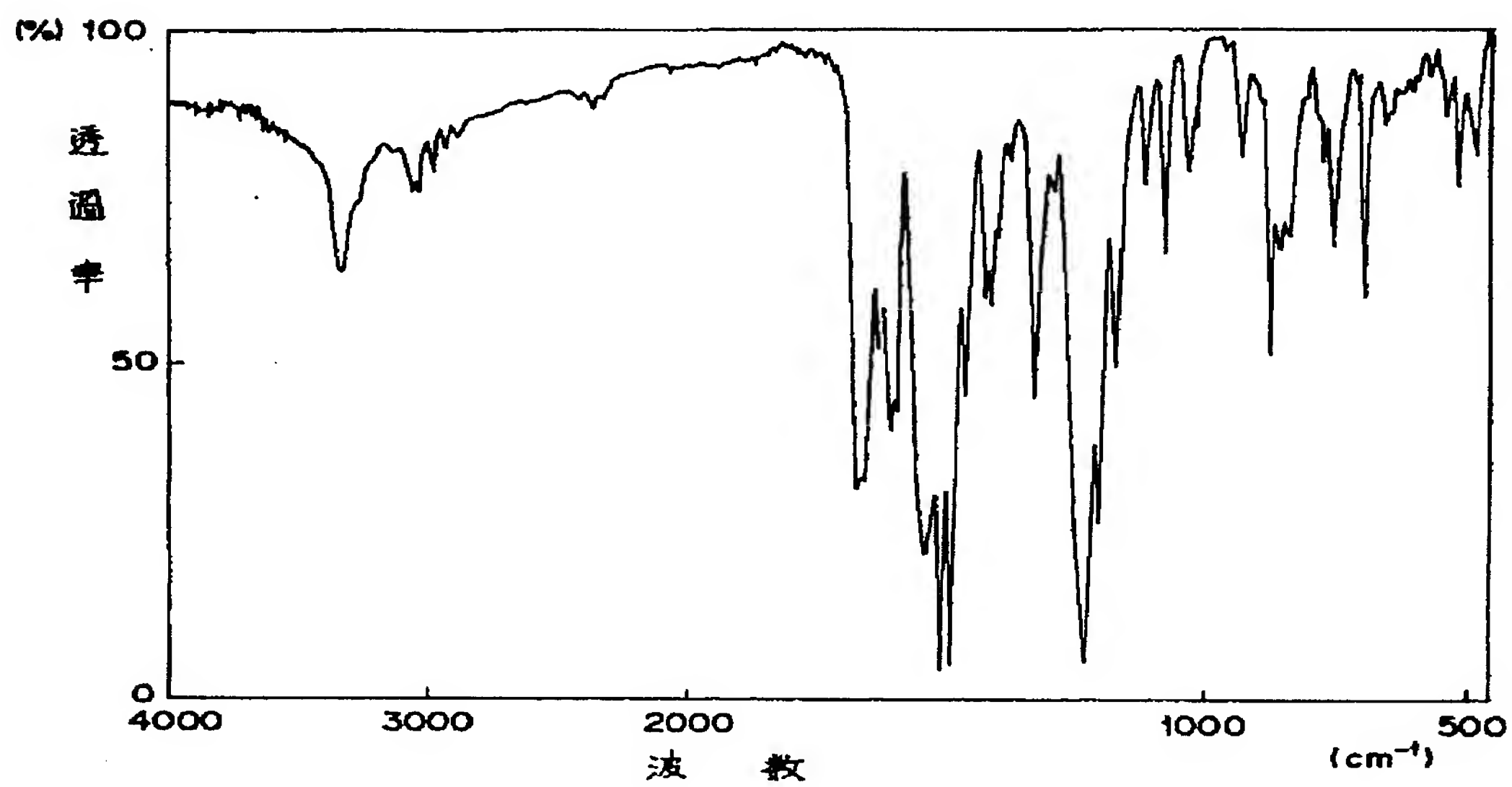
【第18図】



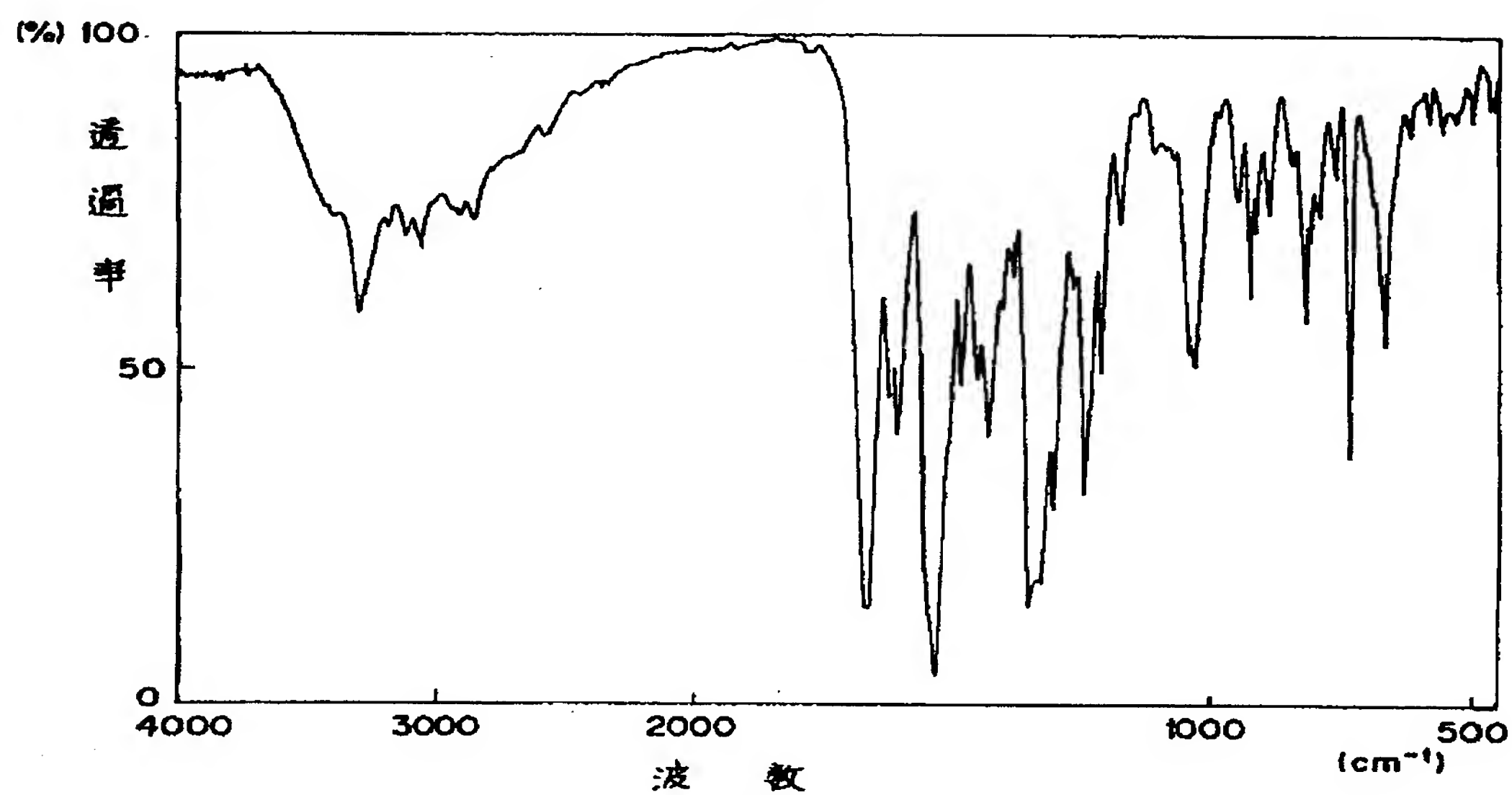
【第19図】



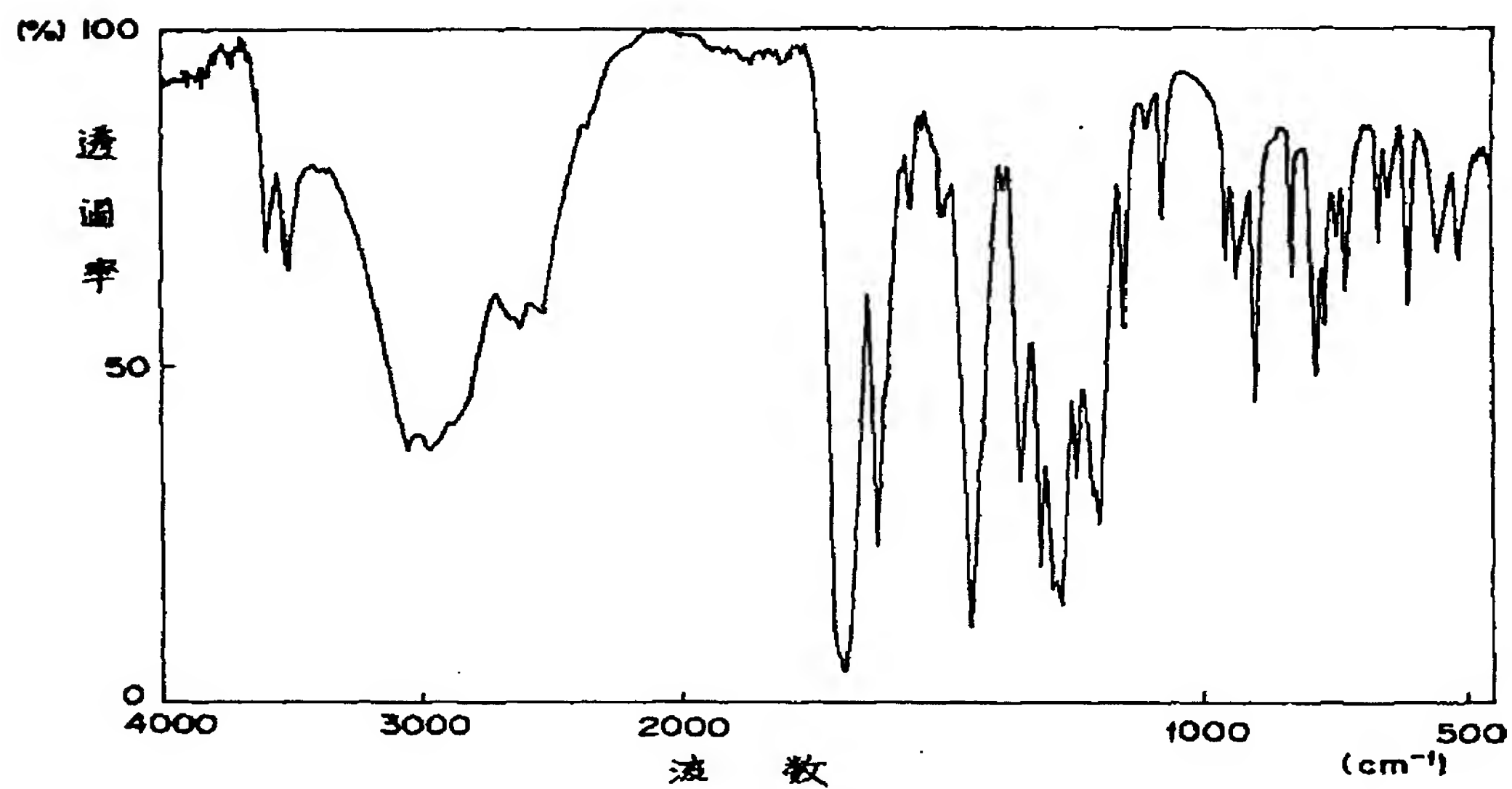
【第20図】



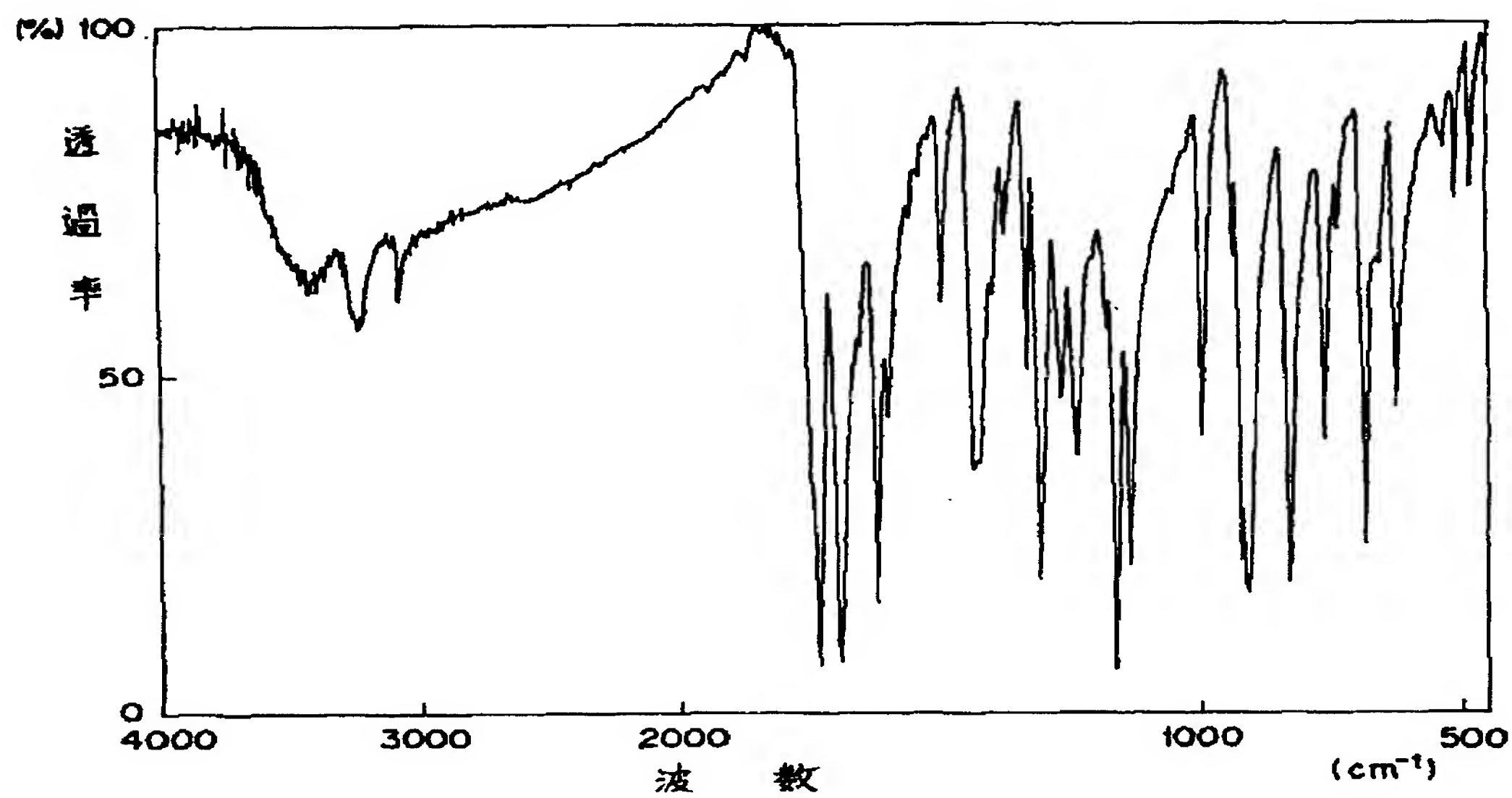
【第21図】



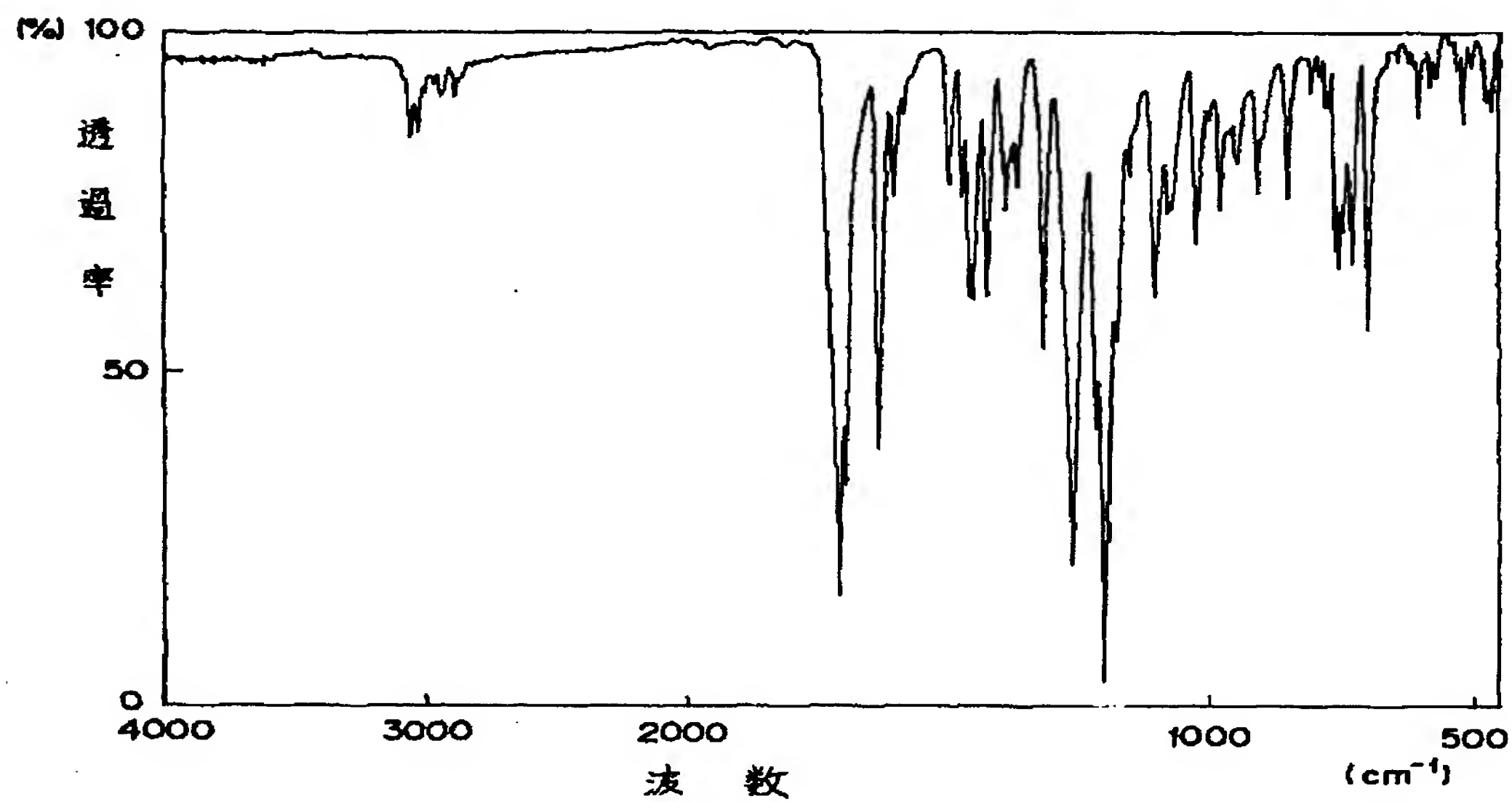
【第22図】



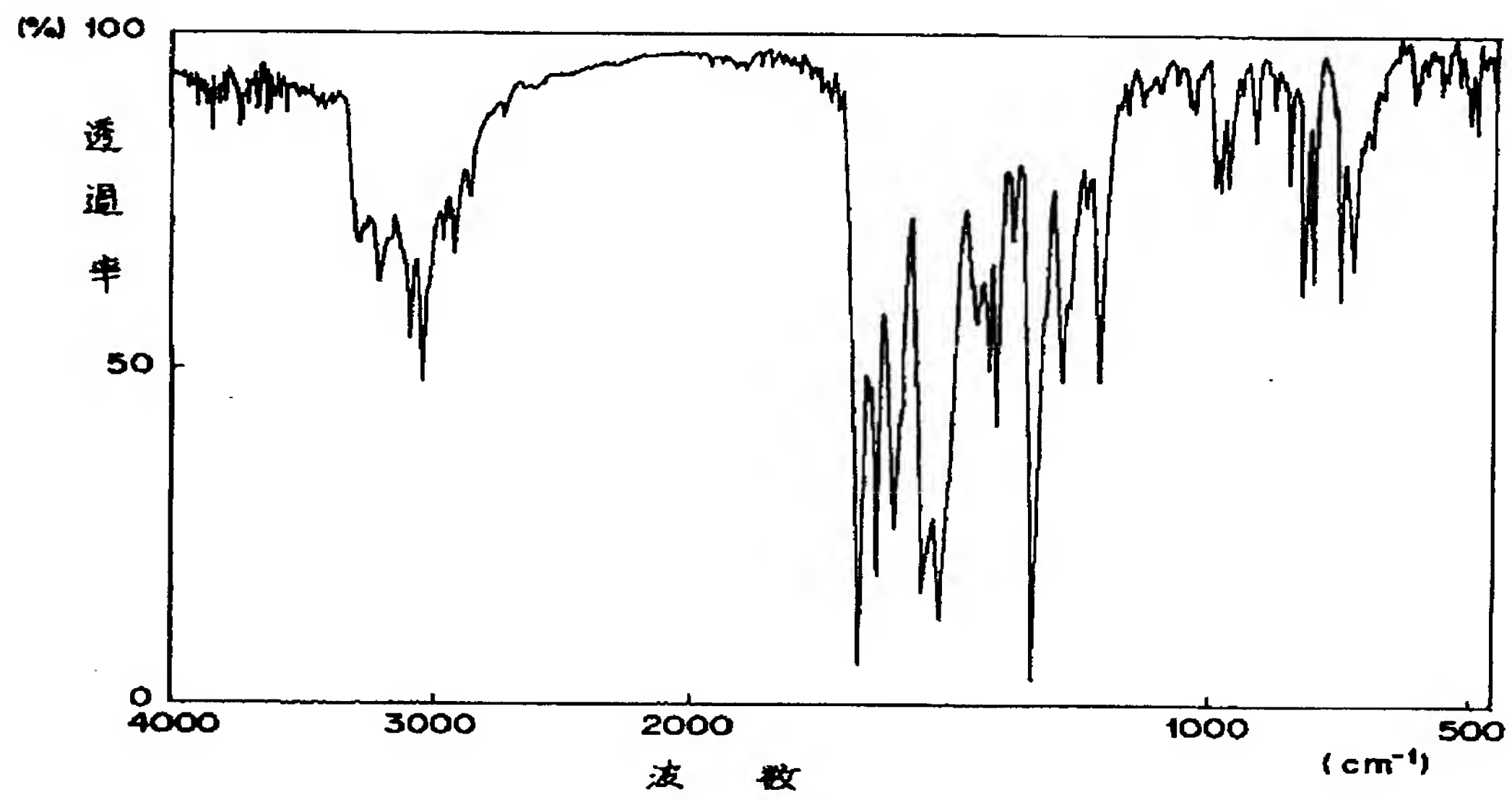
【第23図】



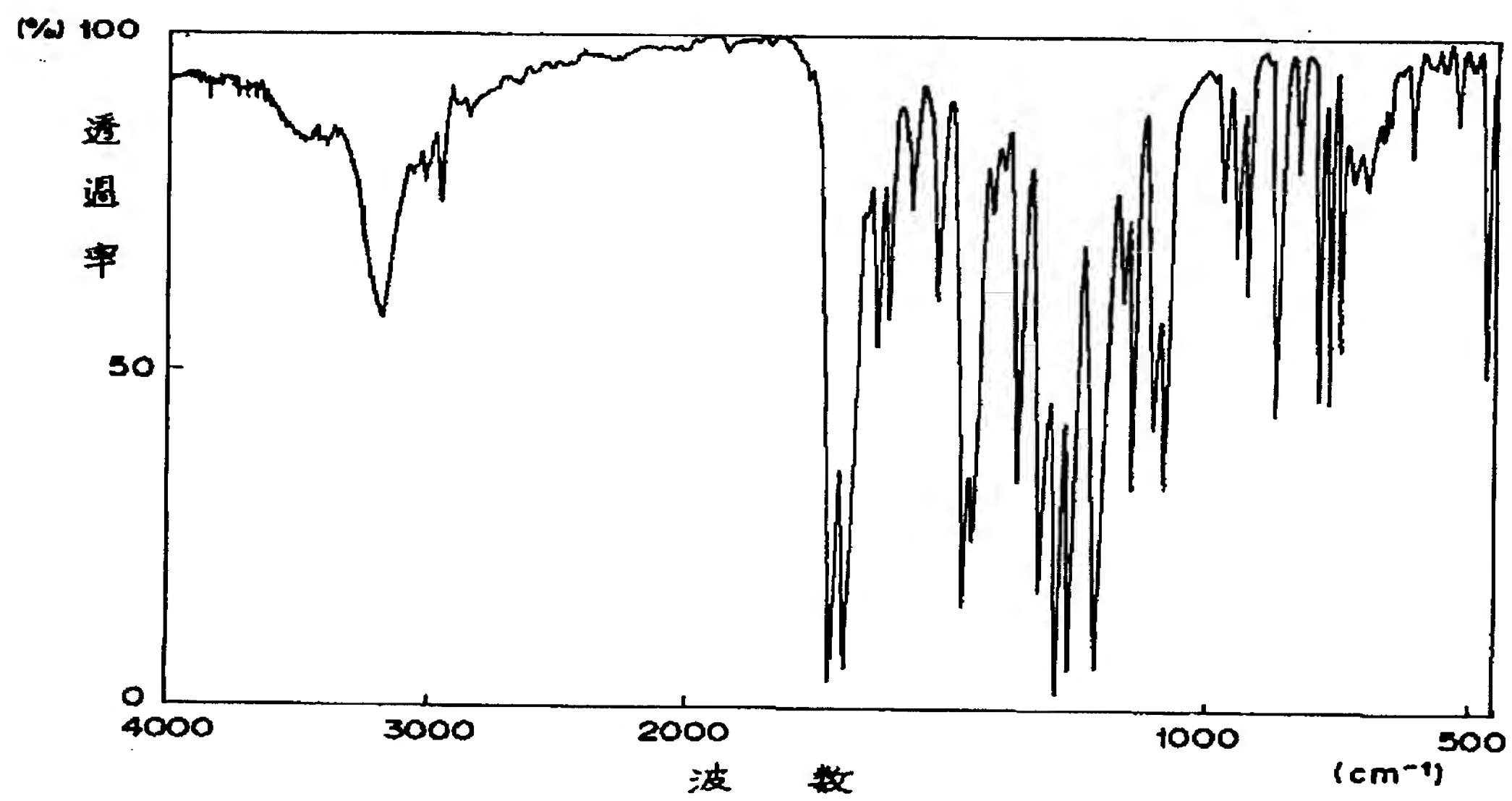
【第24図】



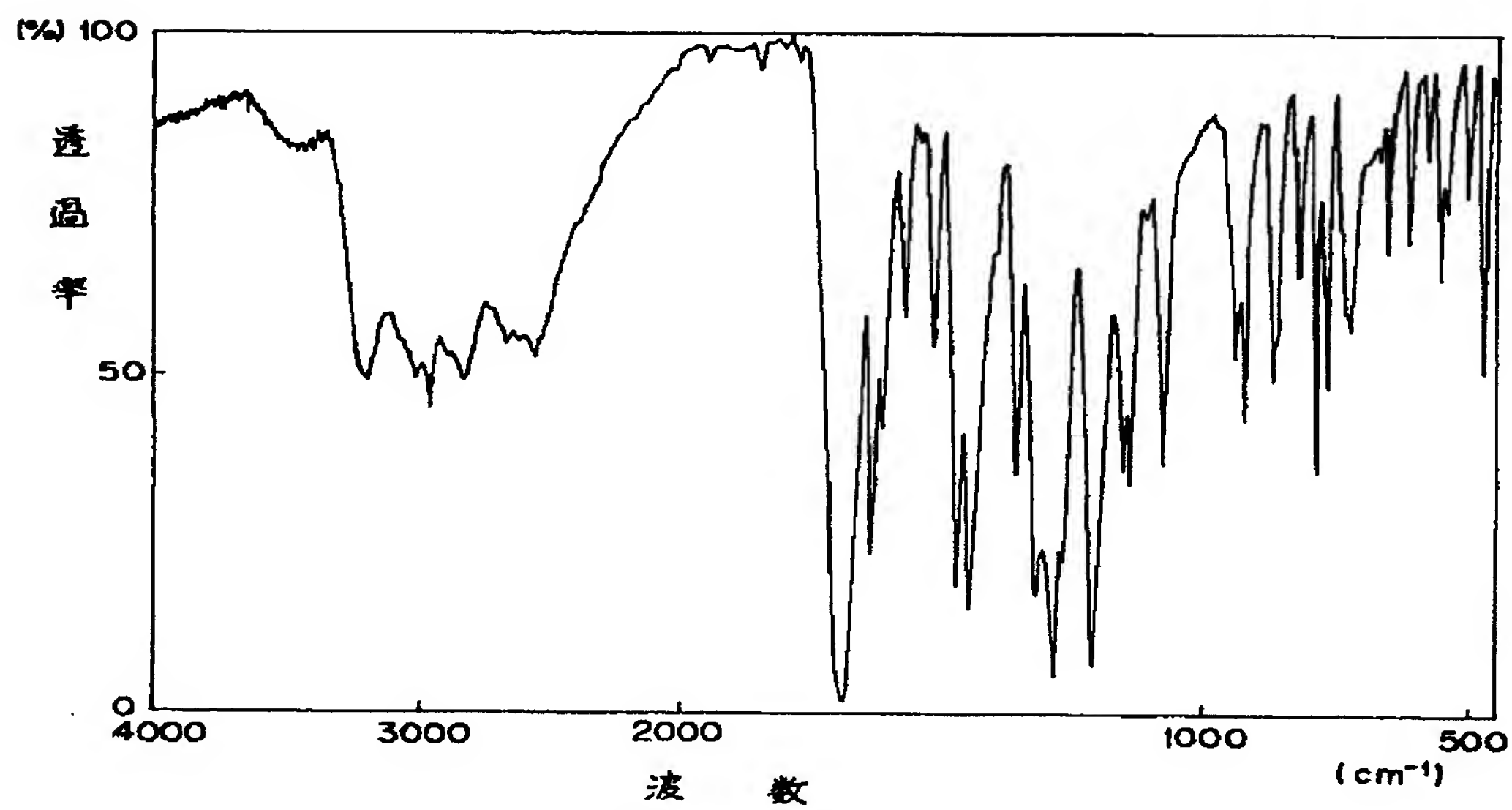
【第25図】



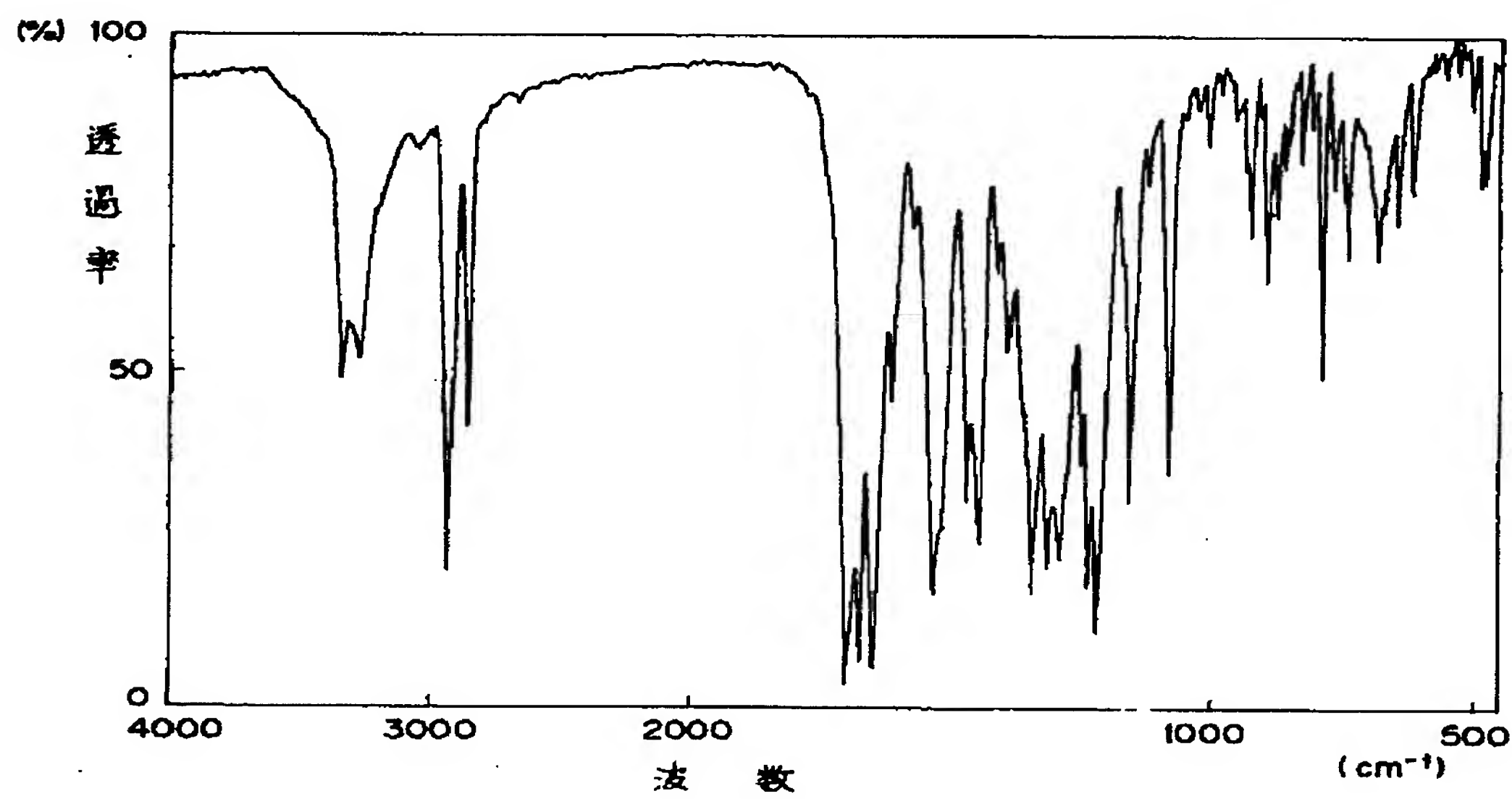
【第26図】



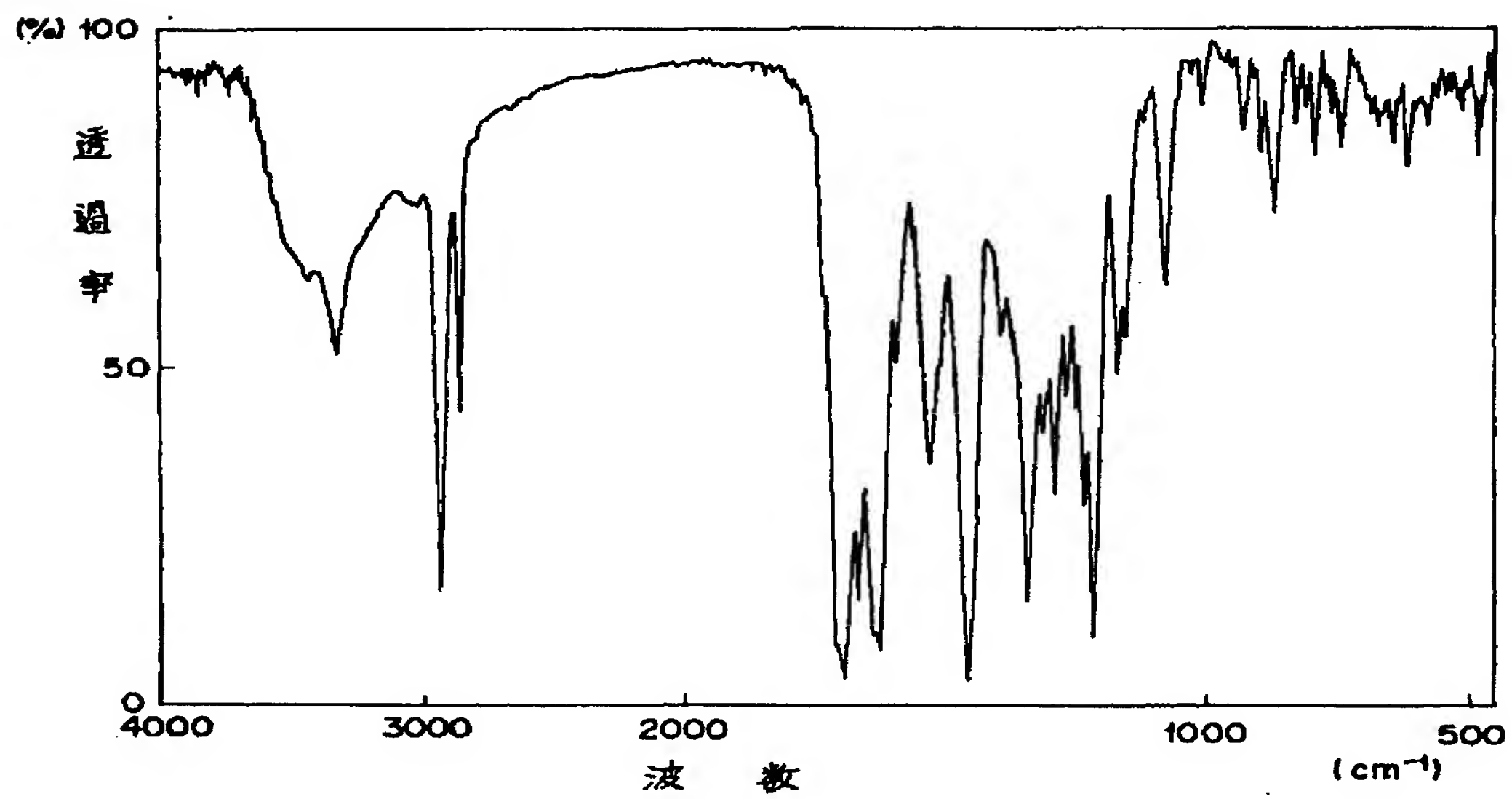
【第27図】



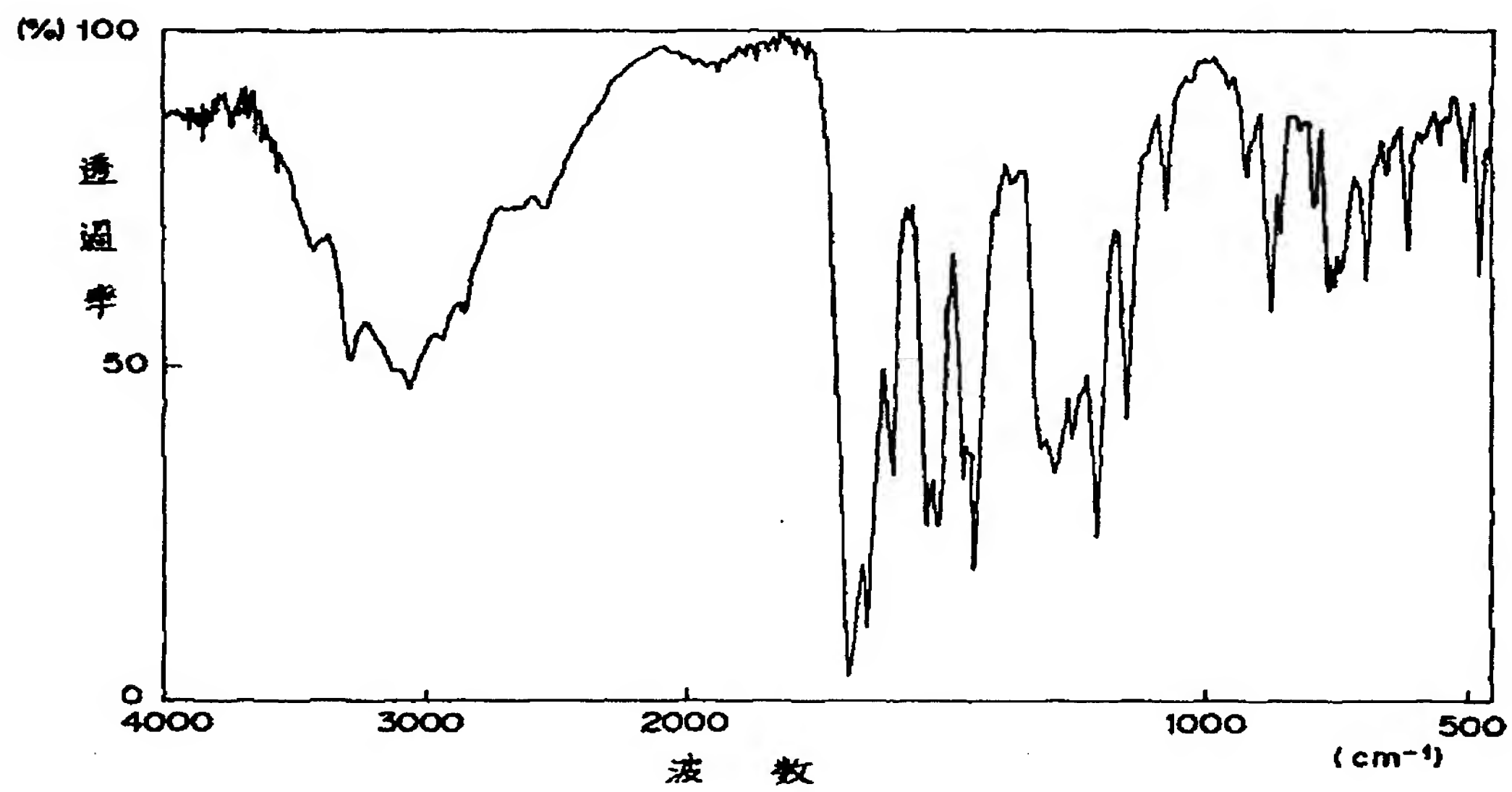
【第28図】



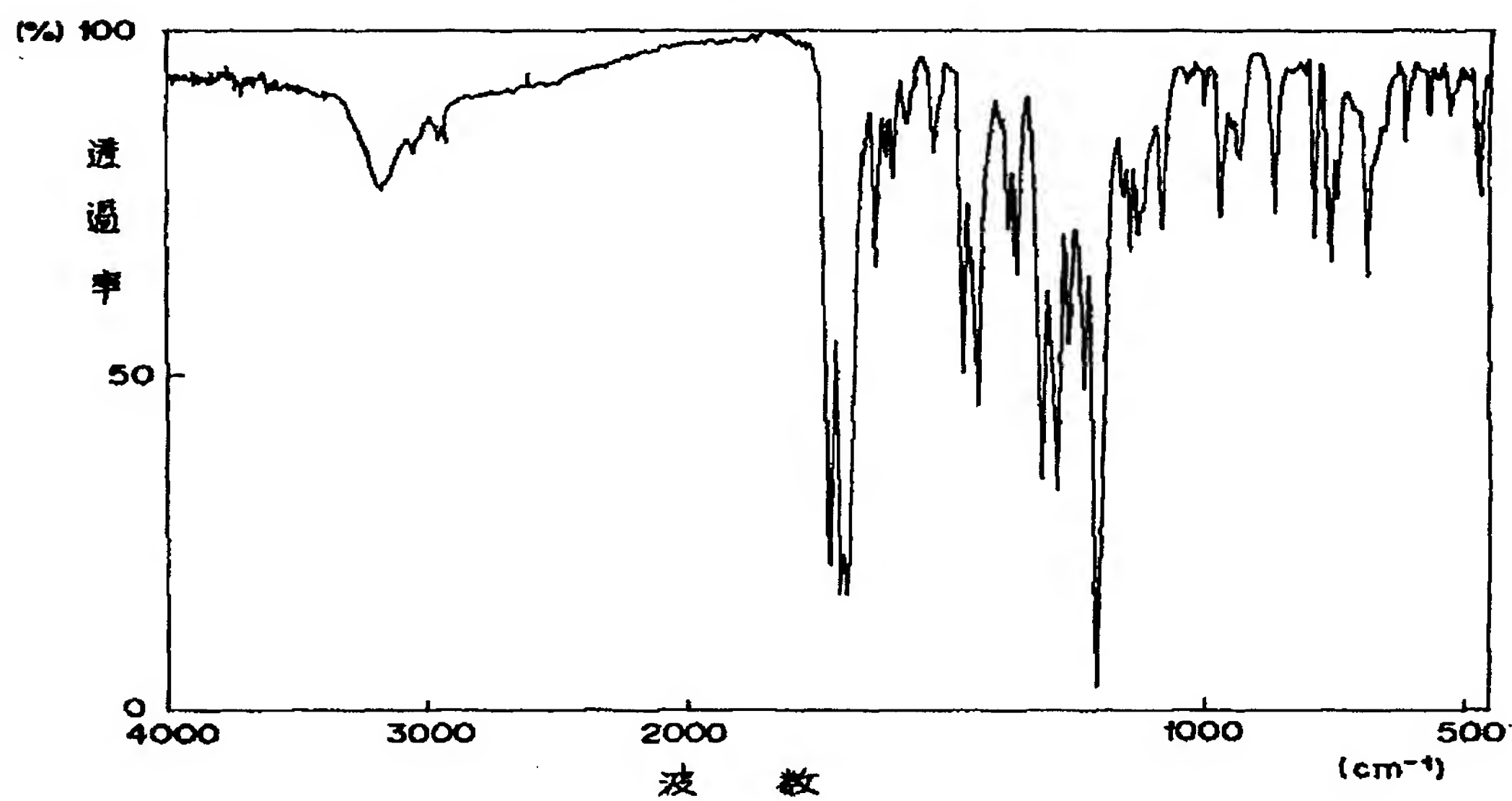
【第29図】



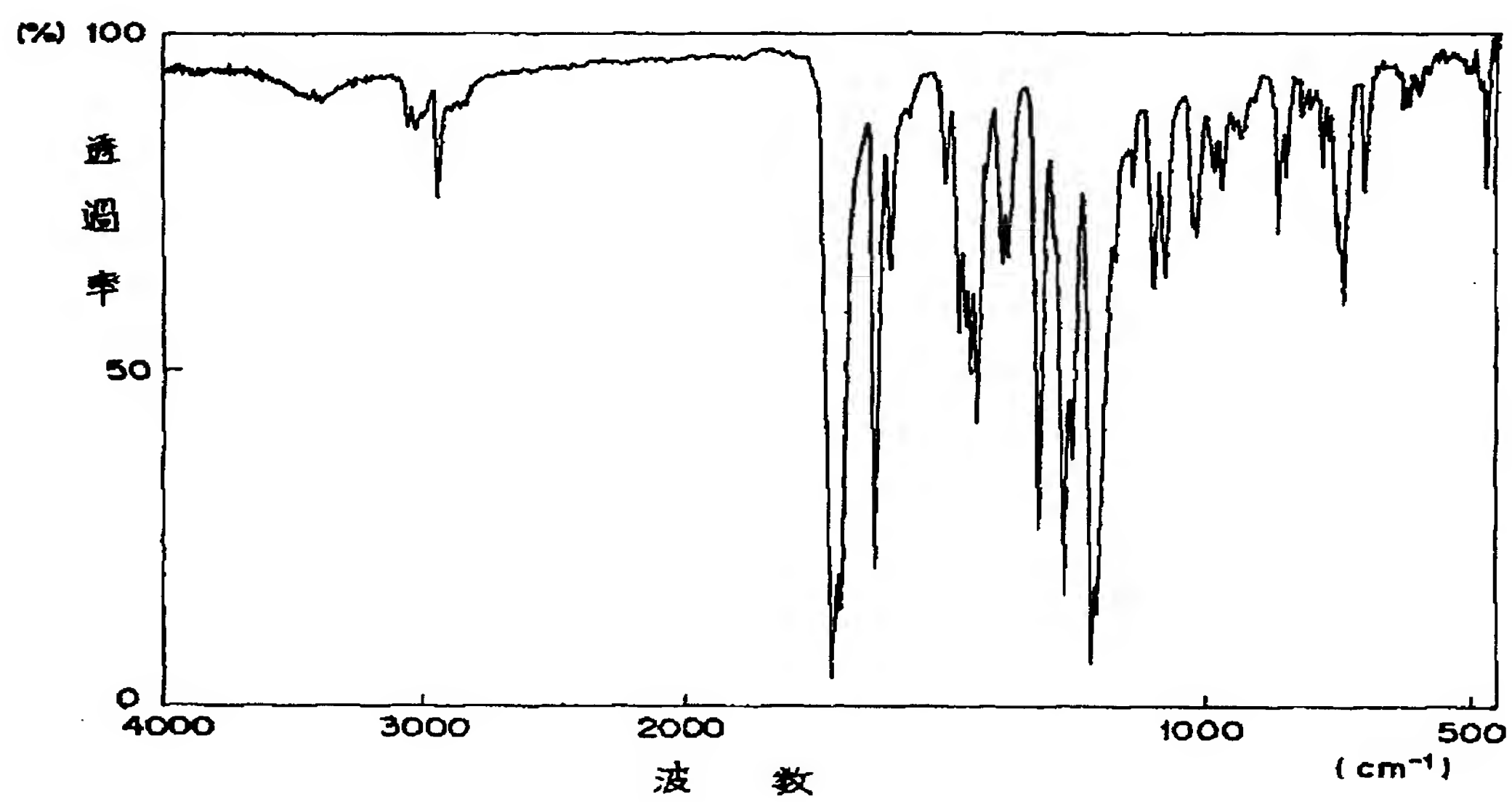
【第30図】



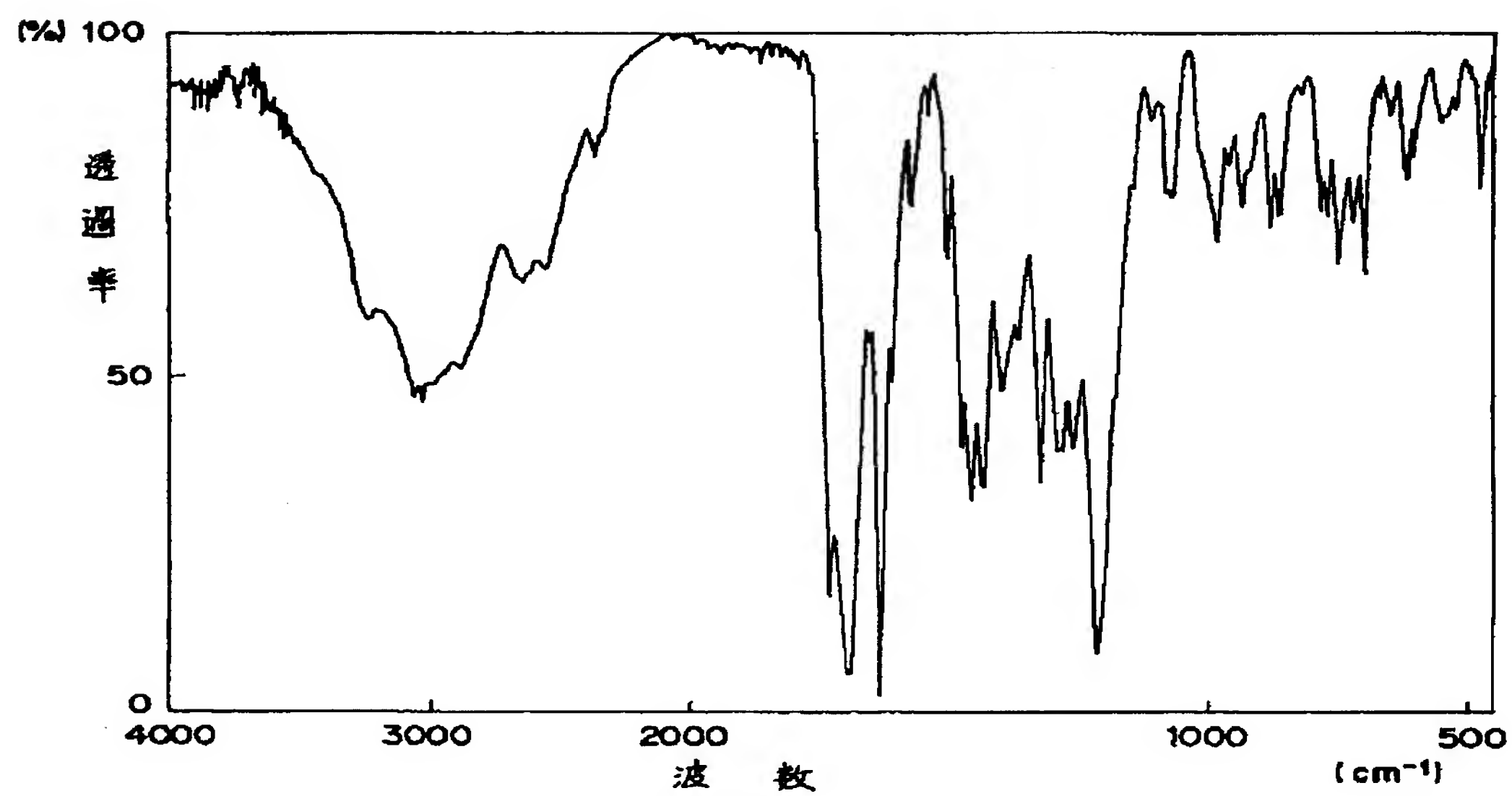
【第31図】



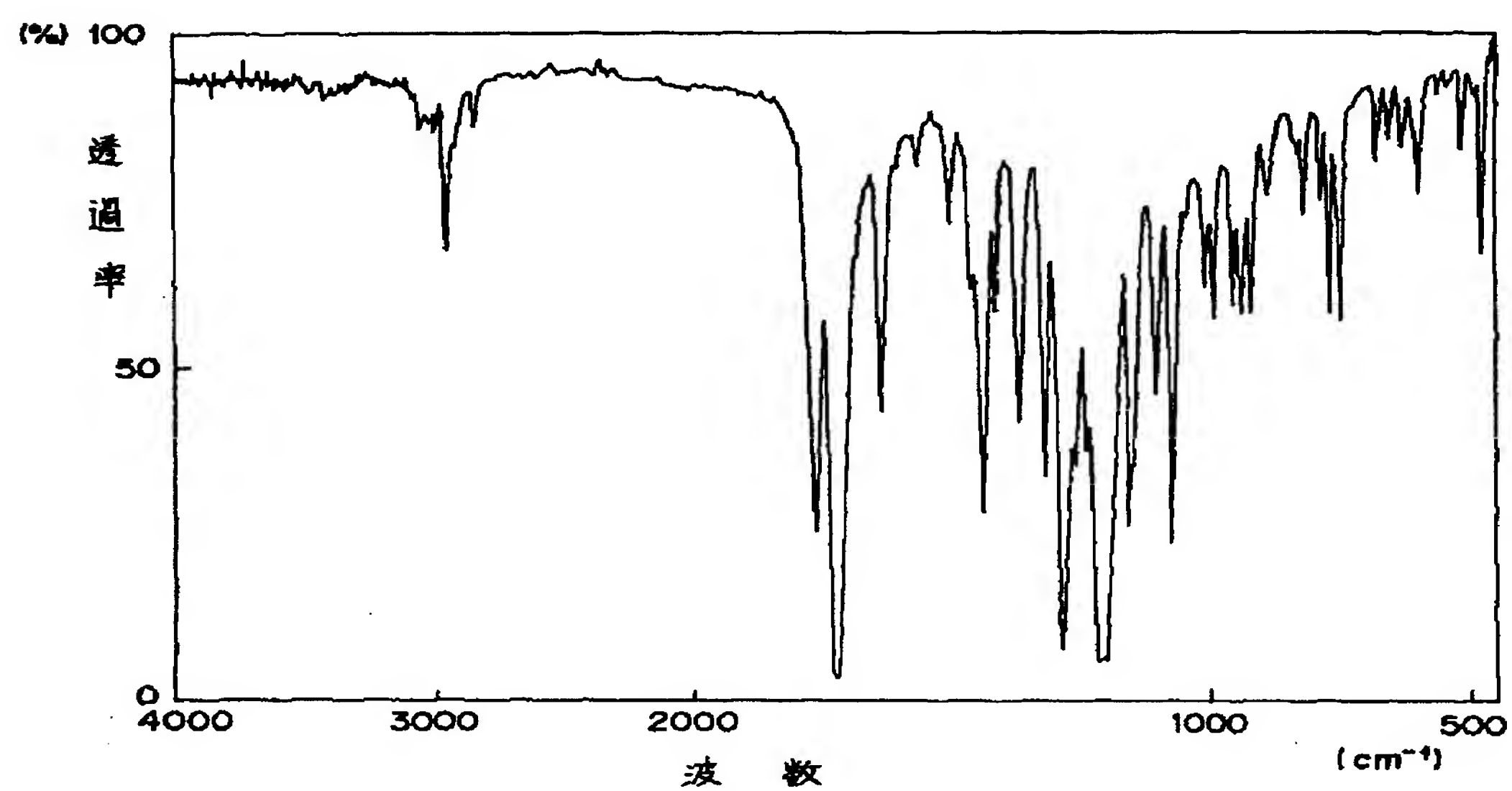
【第32図】



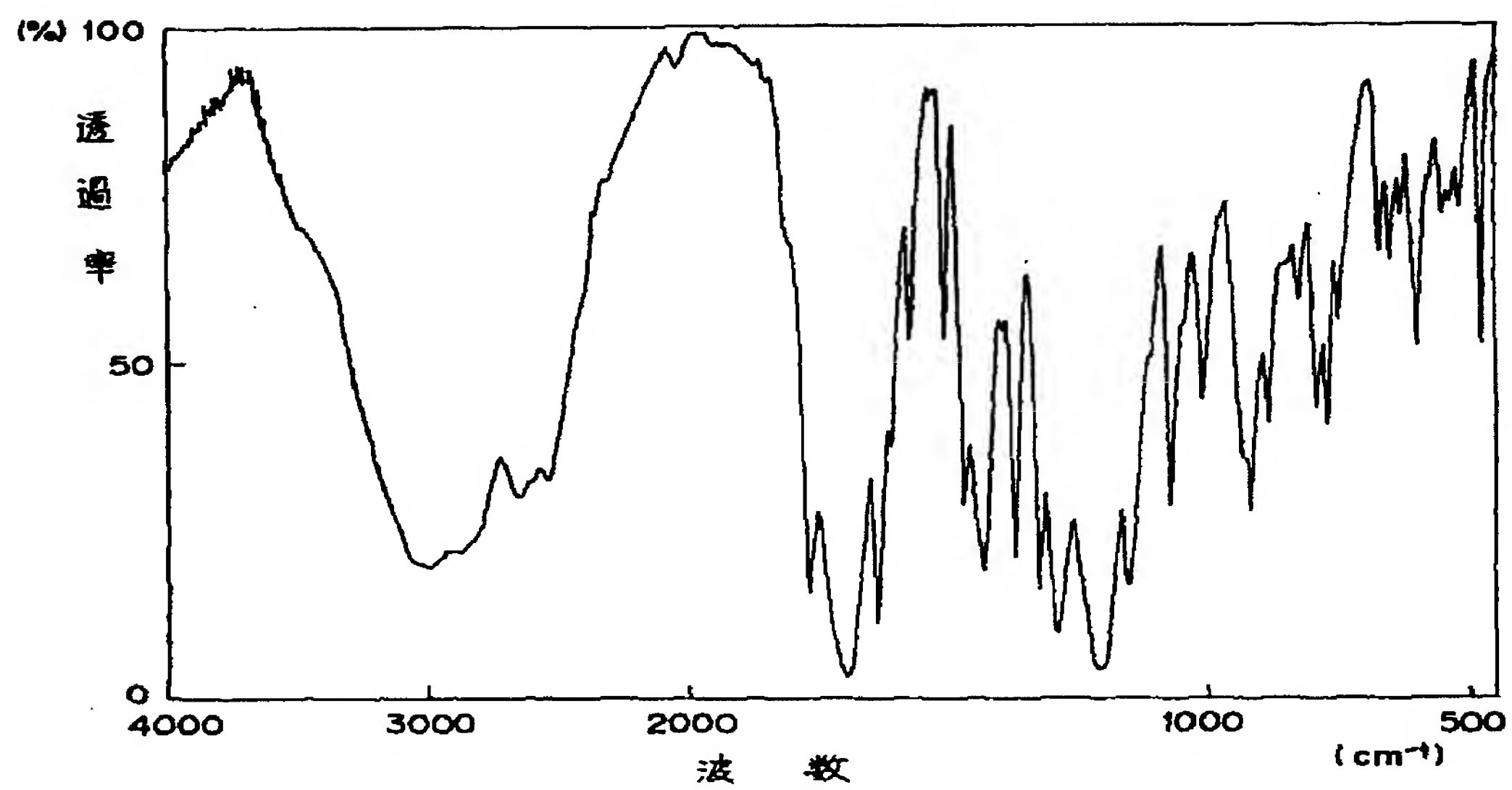
【第33図】



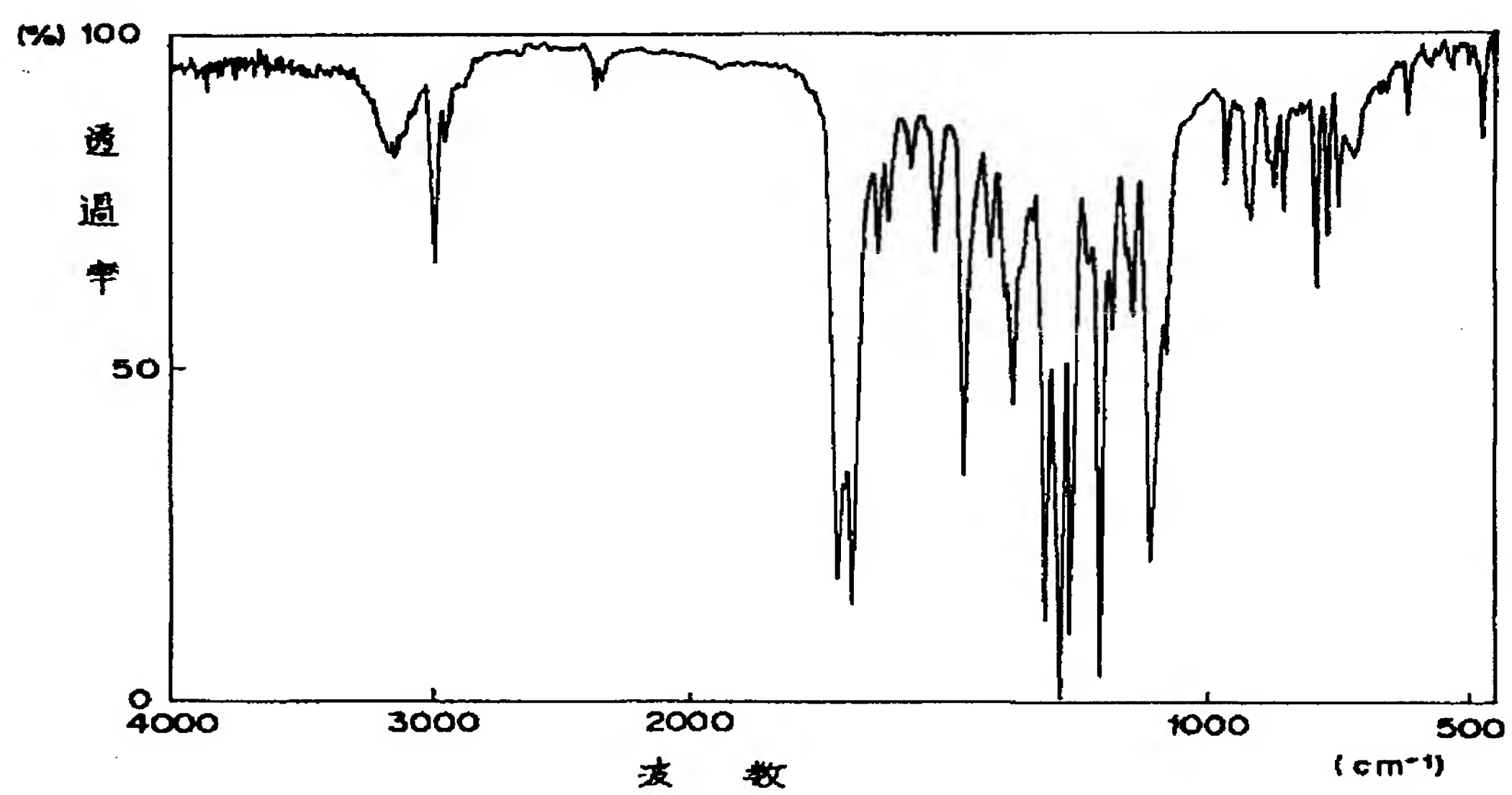
【第34図】



【第35図】



【第36図】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷ 識別記号
C 0 7 C 275/54
 311/46
C 0 7 D 209/82
 235/26

F I
C 0 7 C 275/54
 311/46
C 0 7 D 209/82
 235/26

B

(56)参考文献 特開 平6-340583 (J P, A)
 特開 平6-340582 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
CA (STN)
REGISTRY (STN)